

特許 2001-83531

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

公告

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55276

(P2003-55276A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	オトリ	テマート* (参考)
C 0 7 C 13/62		C 0 7 C 13/62		3 K 0 0 7
43/21		43/21		4 C 0 5 6
63/49		63/49	PLZP.	4 H 0 0 6
211/61		211/61		4 H 0 3 9
C 0 7 D 271/10		C 0 7 D 271/10		

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-243566(P2001-243566)

(22) 出願日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 フランク ヴァイセルテル

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100076059

弁理士 達坂 宏

最終頁に続く

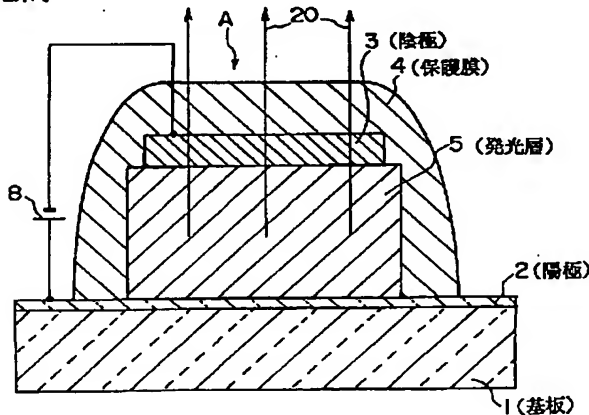
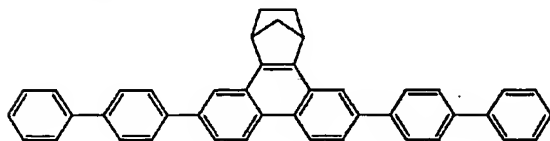
(54) 【発明の名称】 フェナントレン誘導体及びその製造方法、並びにその合成中間体及びその製造方法、及びそのフェナントレン誘導体を用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 強い発光を呈する青色の有機発光材料として好適なフェナントレン誘導体及びそれを高効率に製造する方法、並びにその合成中間体及びその製造方法、及びそのフェナントレン誘導体を用いた有機電界発光素子を提供すること。

【解決手段】 例えば、下記構造式 [A] で表わされるフェナントレン誘導体。

【化1】 構造式 [A] :

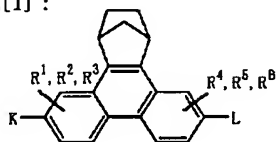


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔I〕で表わされるフェナントレン誘導体。

【化1】

一般式〔I〕：

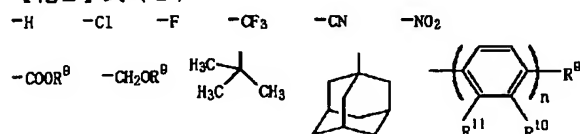


〔但し、前記一般式〔I〕において、K、L、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、下記に示す(a)～(d)のうちのいずれかであって、互いに同一であっても異なってもよいが、KとLは同時に水素原子であ

ることはない。

(a) 下記式(1)で表わされる基のうちのいずれか。

【化2】式(1)：

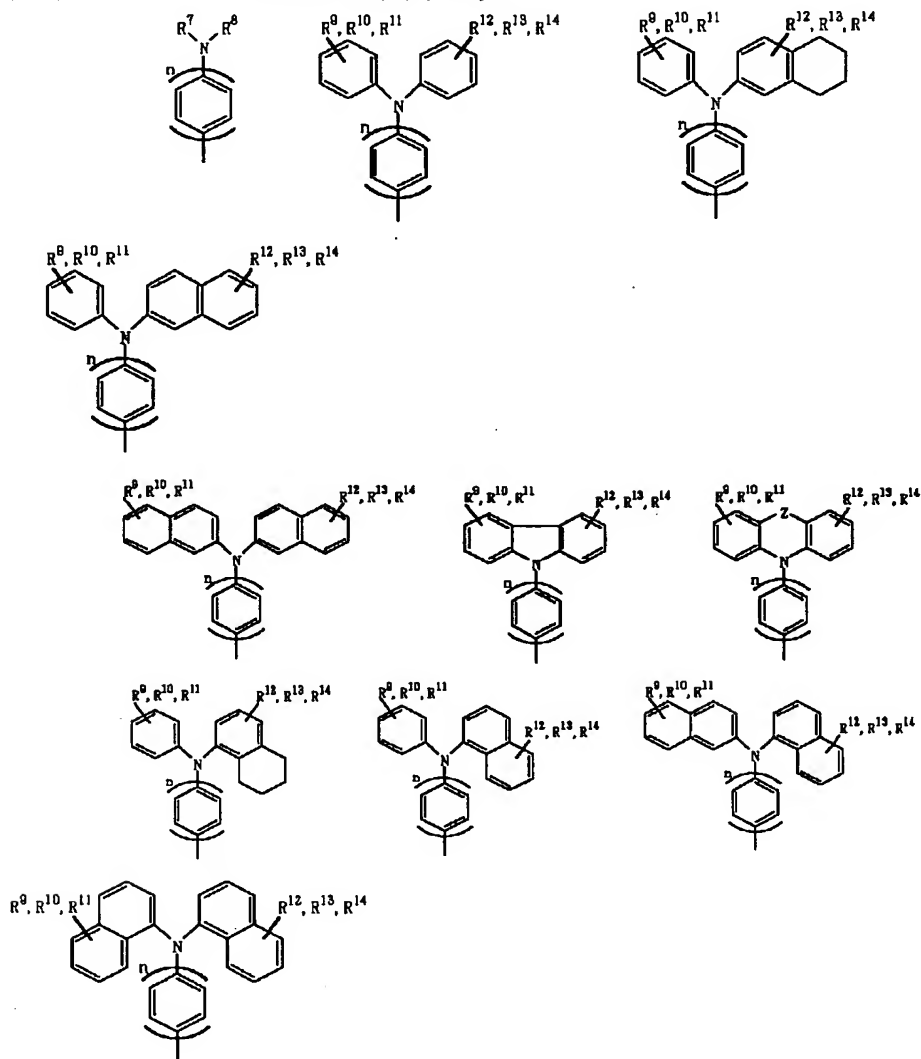


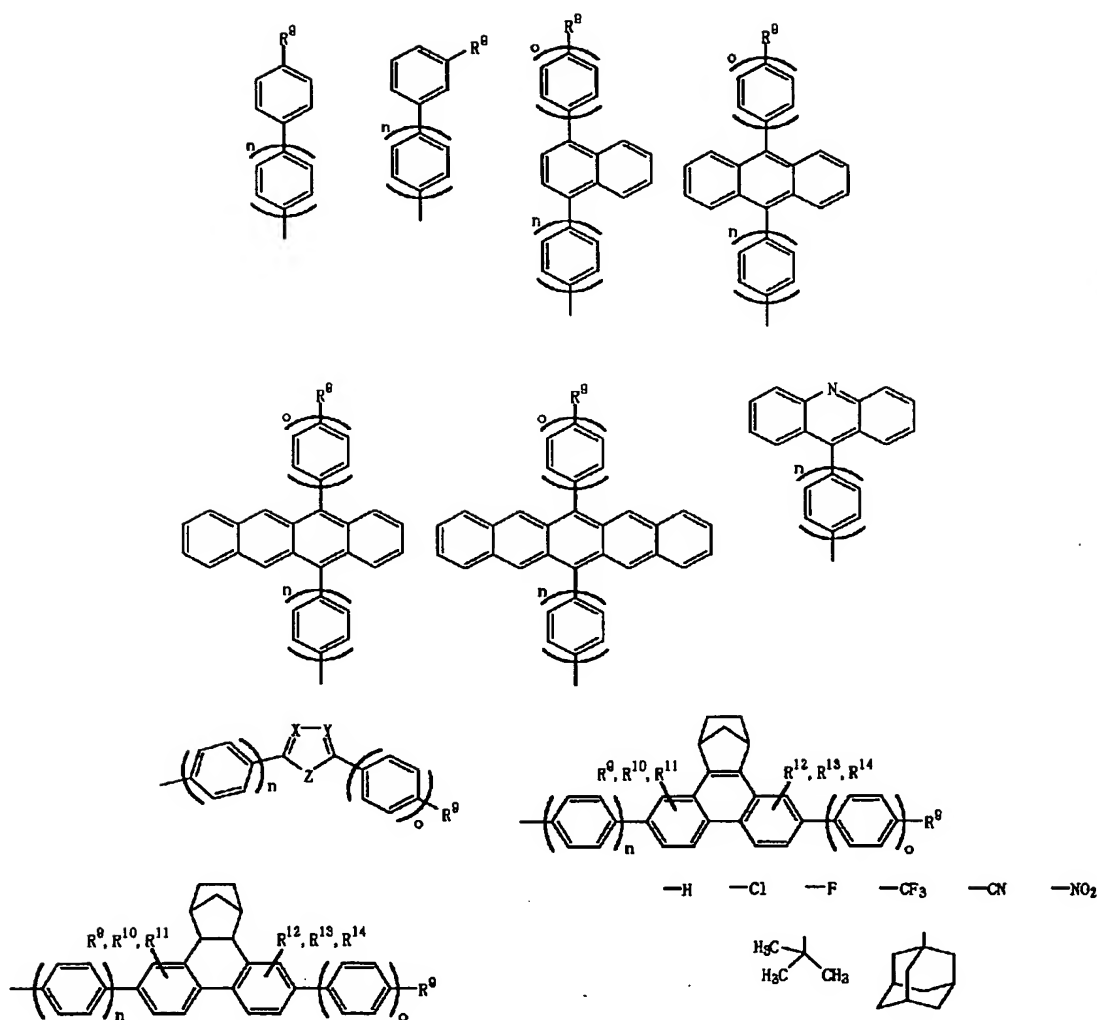
(b) 炭素数1～20の直鎖式アルキル基。

(c) ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、アルカノイル基及びアルコシカルボニル基のうちのいずれか。

(d) 下記式(2)で表わされる基のうちのいずれか。

【化3】式(2)：





(但し、前記式(2)で表わされる基において、 $R^7$ 及び $R^8$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1~20の直鎖式アルキル基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-チエニル基及び2-フラニル基のうちのいずれかである。また、前記式(2)で表わされる基を構成するアミノ基は第一級、第二級又は第三級のアミノ基であり、フェニル基又はフェナントレン基と共同して少なくとも1つの縮合環を形成してもよい。また、前記式(1)及び(2)で表わされる基において、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、下記に示す(a)~(d)のうちのいずれかである。

(a) 下記式(3)で表わされる基のうちのいずれか。

【化4】式(3)：

(b) 炭素数1~20の直鎖式アルキル基。

(c) ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、アルカノイル基及びアルコキシカルボニル基のうちのいずれか。

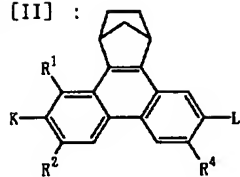
(d) フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-チエニル基、2-フラニル基、-O-フェニル基、-O-ビフェニル基、-O-1-ナフチル基、-O-2-ナフチル基、-O-2-チエニル基及び-O-2-フラニル基のうちのいずれか。

また、前記式(2)で表わされる基において、X及びYは、互いに同一であっても異なってもよく、 $CR^9$  (但し、 $R^9$ は前記したものと同じである。)若しくはNである。また、前記式(2)で表わされる基において、ZはO、S、 $SO_2$ 、 $NR^7$ 及び $CR^9R^{10}$  (但し、 $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は前記したものと同じである。)のうちのいずれかである。また、前記式(1)及び(2)で表わされる基において、n及びoは、互いに同一であっても異なってもよく、0~4の整数である。】

【請求項2】 下記一般式[I]で表わされる、請求項1に記載したフェナントレン誘導体。

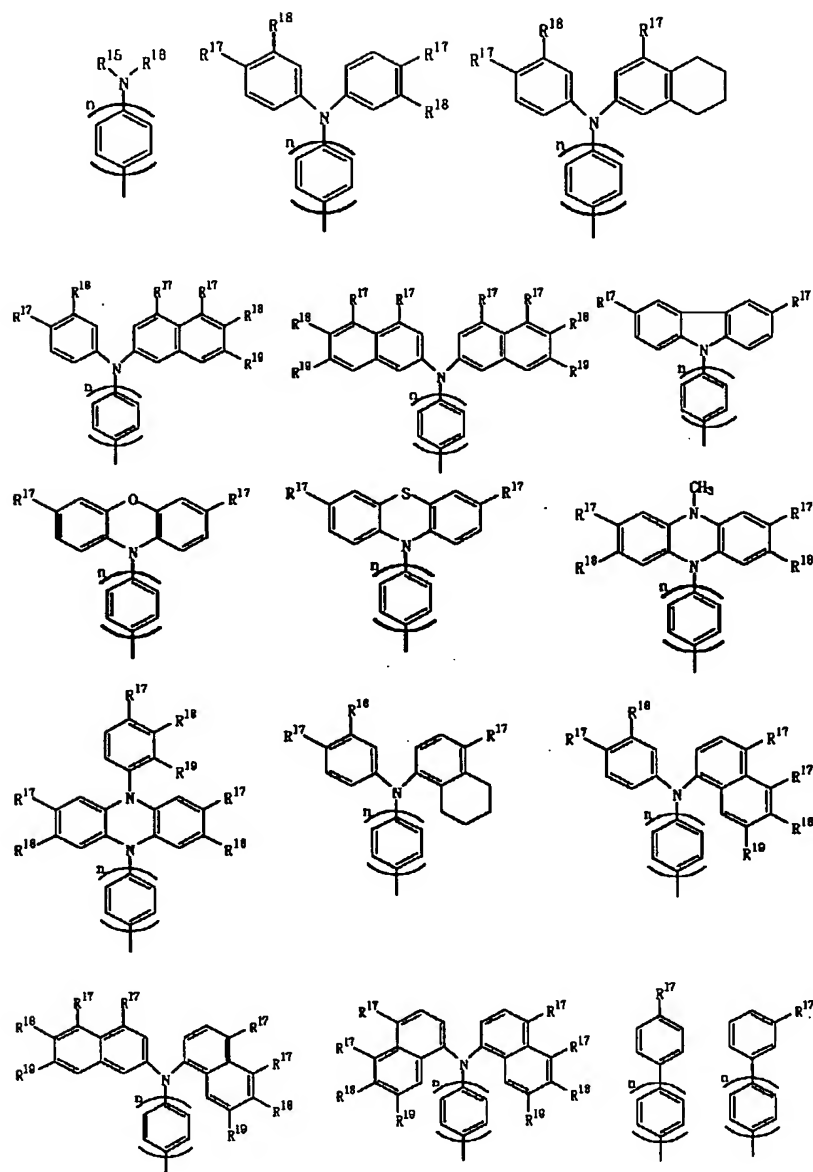
【化5】

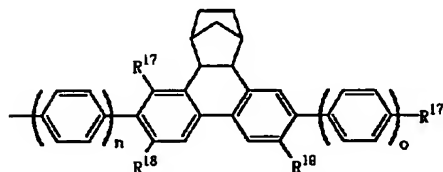
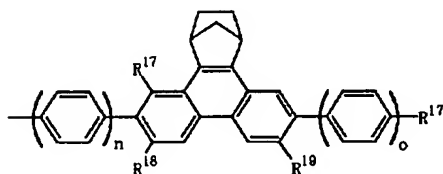
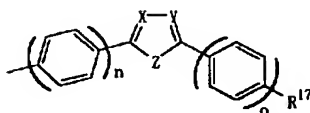
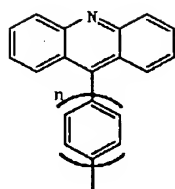
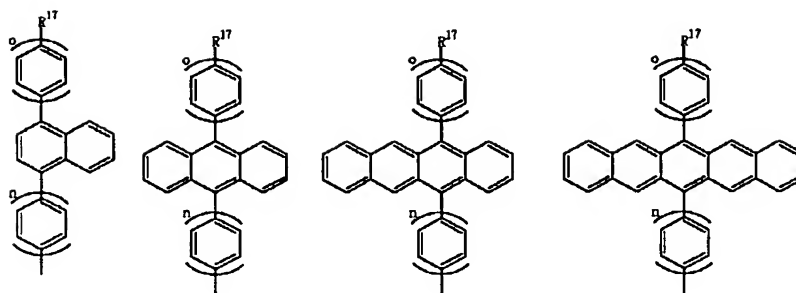
一般式 [II] :



〔但し、前記一般式〔II〕において、K、L、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに同一であって、下記式(4)で表わされる基のうちのいずれかである。〕

【化6】式(4) :





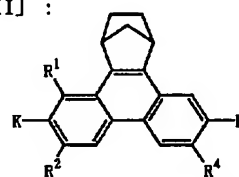
(但し、前記式(4)で表わされる基において、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、 $\pi$ -ブチル基、アダマンチル基、炭素数1~20のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-チエニル基及び2-フラニル基のうちのいずれかである。また、前記式(4)で表わされる基を構成するアミノ基は第一級、第二級又は第三級のアミノ基であり、フェニル基又はフェナントレン基と共同して少なくとも1つの縮合環を形成してもよい。また、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、H、Cl、F、 $CF_3$ 、CN、 $NO_2$ 、 $\pi$ -ブチル基、アダマンチル基、炭素数1

~20のアルキル基、炭素数1~20の-O-アルキル基、炭素数1~20の-S-アルキル基、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-チエニル基、2-フラニル基、-O-フェニル基、-O-ビフェニル基、-O-1-ナフチル基、-O-2-ナフチル基、-O-2-チエニル基、-O-2-フラニル基及び $N(R^{15})_3$ (但し、 $R^{15}$ は前記したものと同じである。)のうちのいずれかである。また、X及びYは、互いに同一であっても異なってもよく、CR<sup>17</sup>(但し、 $R^{17}$ は前記したものと同じである。)若しくはNである。また、ZはO、S、 $SO_2$ 、 $NR^{15}$ 及びCR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>(但し、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は前記したものと同じである。)のうちのいずれかである。また、n及びoは、互いに同一であっても異なってもよく、0~4の整数である。)]

【請求項3】 下記一般式[III]で表わされる、請求項1に記載したフェナントレン誘導体。

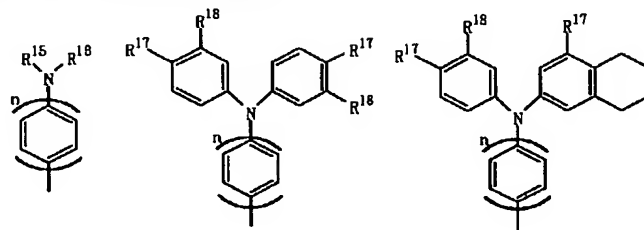
【化7】

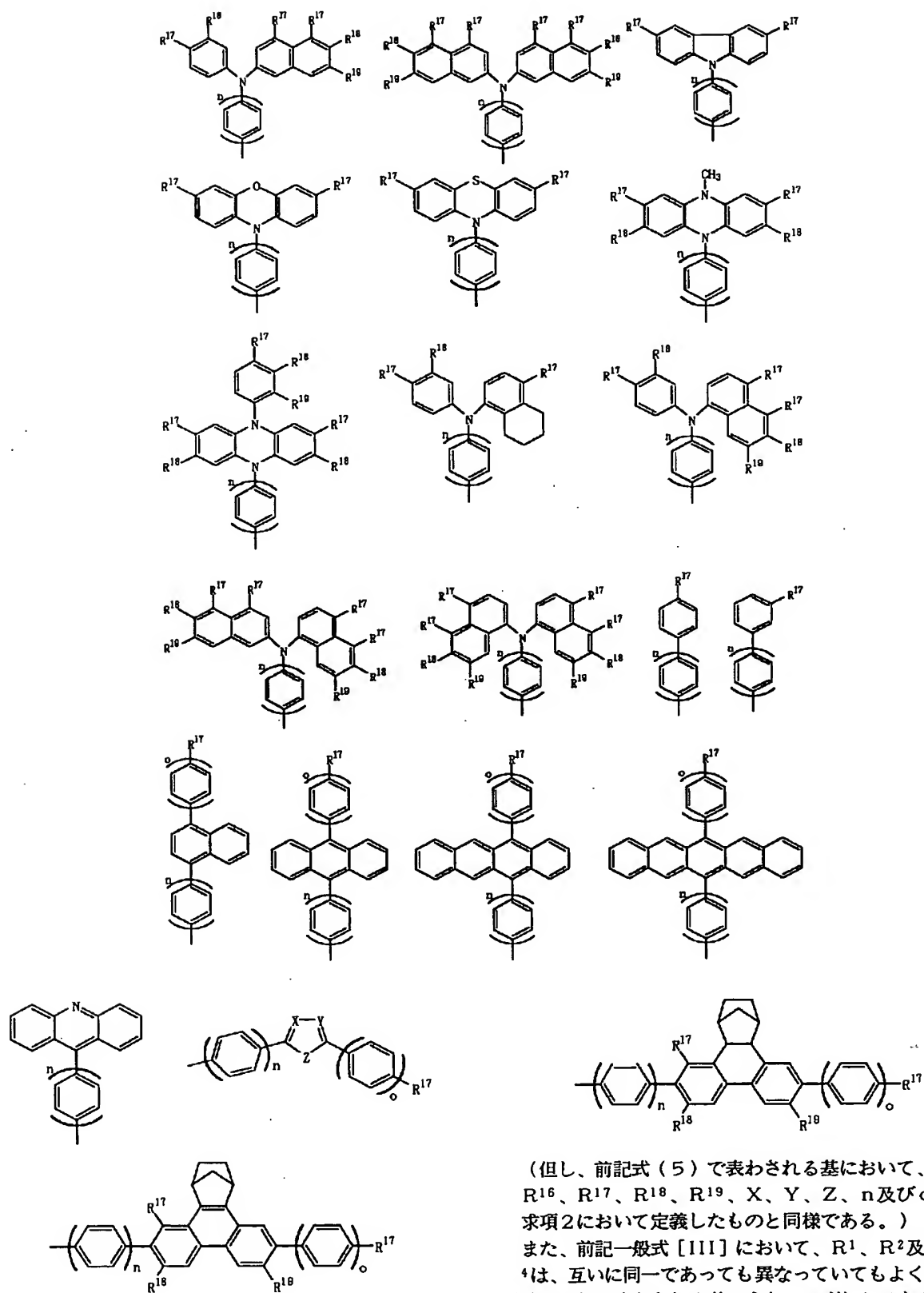
一般式[III] :



【但し、前記一般式[III]において、K及びLは互いに同一であって、下記式(5)で表わされる基のうちのいずれかである。

【化8】式(5) :

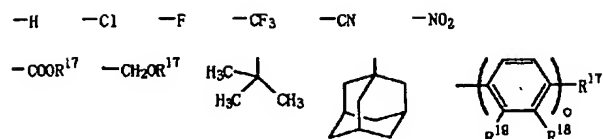




(但し、前記式(5)で表わされる基において、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ 、 $n$ 及び $o$ は、請求項2において定義したものと同様である。)

また、前記一般式[III]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^4$ は、互いに同一であっても異なってもよく、下記式(6)で表わされる基のうちのいずれかである。

【化9】式(6)：

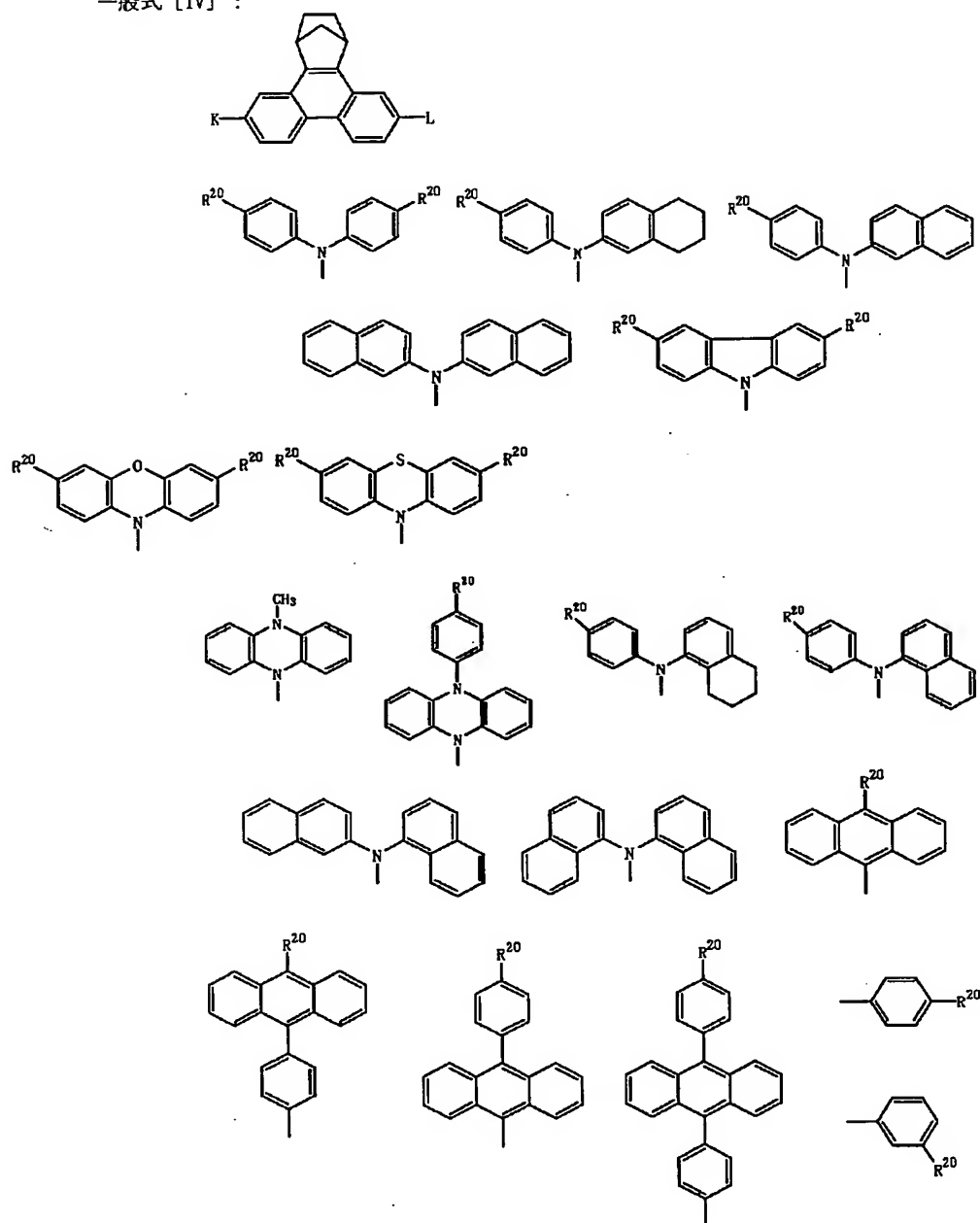


(但し、前記式(6)で表わされる基において、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 及び $\text{o}$ は請求項2において定義したものと同様である。)]。

【請求項4】 下記一般式[IV]で表わされる、請求項1に記載したフェナントレン誘導体。

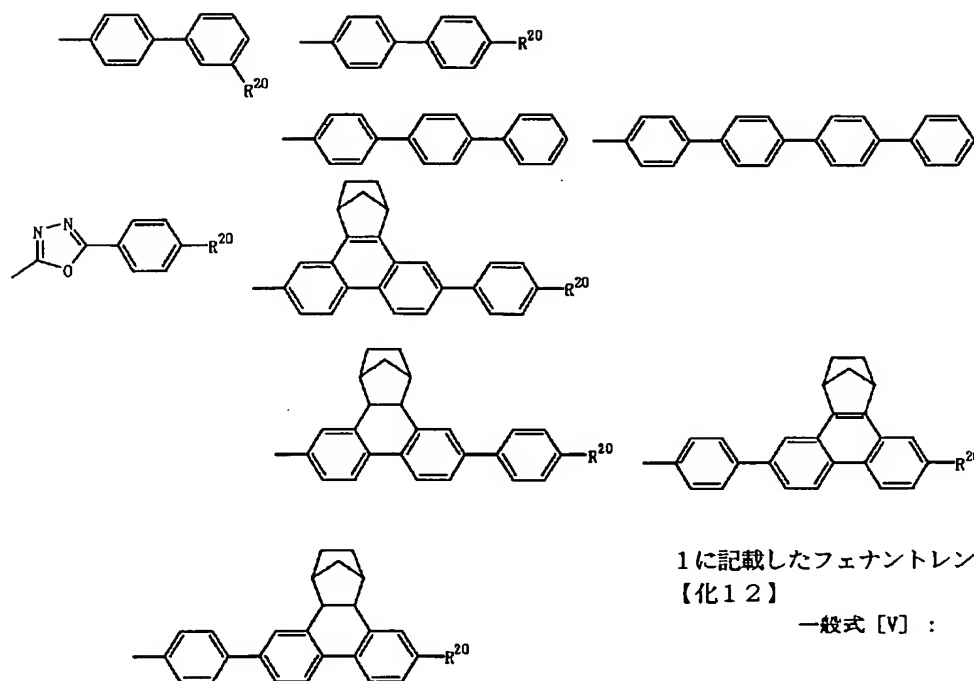
【化10】

一般式[IV]：



【但し、前記一般式[IV]において、K及びLは互いに同一であって、下記式(7)で表わされる基のうちのいずれかである。

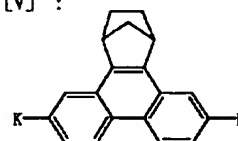
【化11】式(7)：



1に記載したフェナントレン誘導体。

【化12】

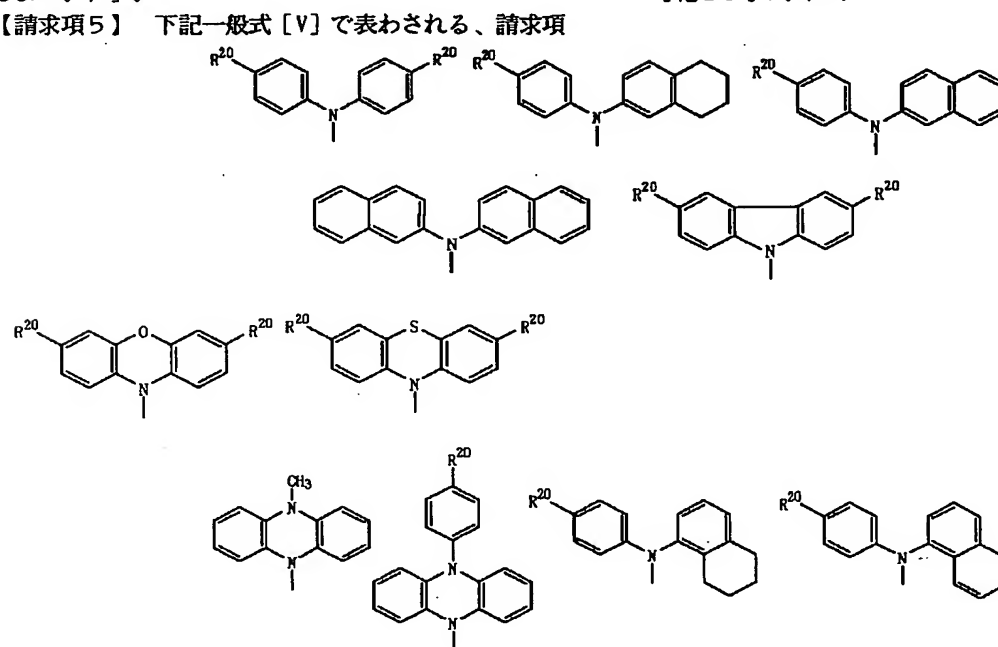
一般式 [V] :



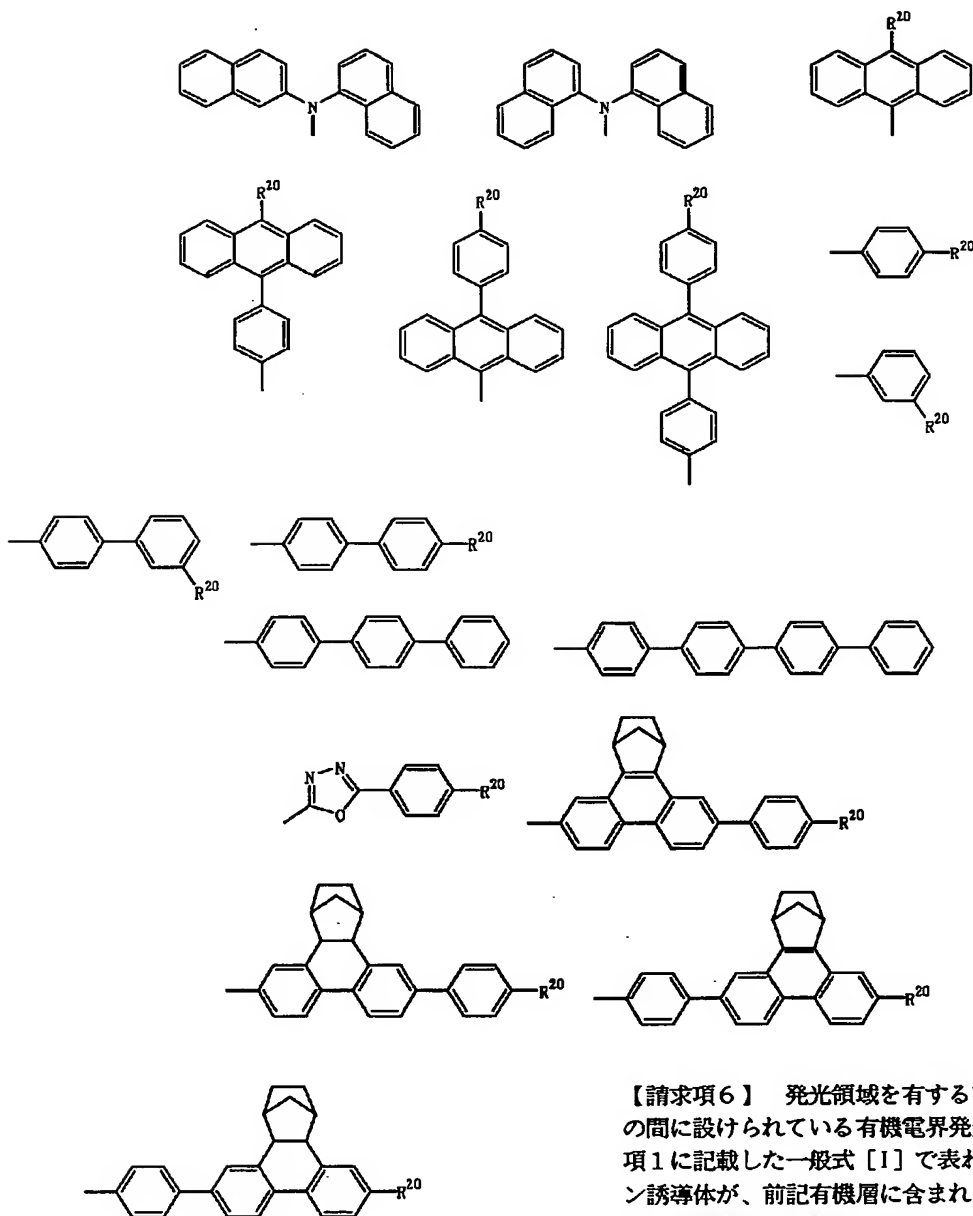
(但し、前記式(7)で表わされる基において、 $R^{20}$ はH、Cl、F、 $CF_3$ 、CN、 $NO_2$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $SCH_3$ 、 $SC_2H_5$ 、 $CH_3$ 、 $t$ -ブチル基及びアダマンチル基のうちのいずれかである。また、前記式(7)を構成するアミノ基は、フェニル基又はフェナントレン基と共同して少なくとも1つの縮合環を形成してもよい。)]。

【但し、前記一般式[V]において、K及びLは互いに異なっている。また、Kは、下記式(8)で表わされる基のうちのいずれかである。

【化13】式(8) :

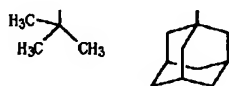






(但し、前記式(8)で表わされる基において、 $R^{20}$ は、請求項4において定義したものと同様である。) また、前記一般式[V]において、Lは、下記式(9)で表わされる基のうちのいずれかである。

【化14】式(9)：



(但し、前記式(9)で表わされる基において、 $R^{21}$ は、炭素数1~20の直鎖式若しくは分岐式アルキル基である。)]。

【請求項6】 発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられている有機電界発光素子において、請求項1に記載した一般式[I]で表わされるフェナントレン誘導体が、前記有機層に含まれていることを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項7】 請求項2に記載した一般式[II]、請求項3に記載した一般式[III]、請求項4に記載した一般式[IV]又は請求項5に記載した一般式[V]で表わされるフェナントレン誘導体を用いられている、請求項6に記載した有機電界発光素子。

【請求項8】 前記有機層が、正孔輸送性発光層と電子輸送層とが積層された有機積層構造を有しており、前記正孔輸送性発光層の形成材料として前記フェナントレン誘導体を用いられている、請求項6に記載した有機電界発光素子。

【請求項9】 前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送性発光層とが順次積層された有機積層構造を有しており、前記電子輸送性発光層の形成材料として前記フェナント

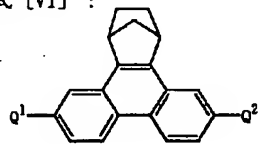
レン誘導体が用いられている、請求項6に記載した有機電界発光素子。

【請求項10】 前記有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが積層された有機積層構造を有しており、前記発光層の形成材料として前記フェナントレン誘導体が用いられている、請求項6に記載した有機電界発光素子。

【請求項11】 下記一般式〔VI〕で表わされる1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレンと、ボロン酸誘導体とをカップリング反応させ、請求項1に記載した一般式〔I〕のフェナントレン誘導体を得る、フェナントレン誘導体の製造方法。

【化15】

一般式〔VI〕：



(但し、前記一般式〔VI〕において、Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、ハロゲン原子若しくは水素原子であるが、同時に水素原子であることはない。)

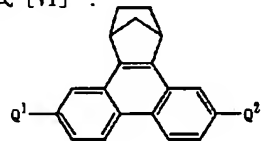
【請求項12】 前記Q<sup>1</sup>及び／又はQ<sup>2</sup>をヨウ素原子とし、前記カップリング反応をスズキカップリング (Suzuki Coupling) 反応とする、請求項11に記載したフェナントレン誘導体の製造方法。

【請求項13】 前記ボロン酸誘導体として、請求項1に記載したK又はLを有するボロン酸を使用する、請求項11に記載したフェナントレン誘導体の製造方法。

【請求項14】 下記一般式〔VI〕で表わされ、請求項1に記載した一般式〔I〕のフェナントレン誘導体の合成中間体として用いられる1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレン。

【化16】

一般式〔VI〕：



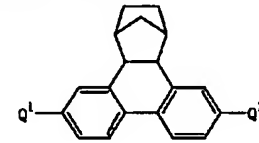
(但し、前記一般式〔VI〕において、Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、ハロゲン原子若しくは水素原子であるが、同時に水素原子であることはない。)

【請求項15】 前記Q<sup>1</sup>及び／又はQ<sup>2</sup>をヨウ素原子とする、請求項14に記載した1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフ

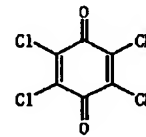
ェニレン。

【請求項16】 下記一般式〔VII〕で表わされるcis, exo-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヒドロトリフェニレンと、下記式(10)で表わされる2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン (DDQ) とを反応させ、下記一般式〔VI〕で表わされ、請求項1に記載した一般式〔I〕のフェナントレン誘導体の合成中間体として用いられる1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレンを得る、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレンの製造方法。

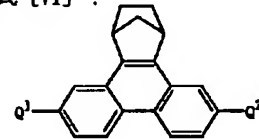
【化17】一般式〔VII〕：



式(10)：



一般式〔VI〕：

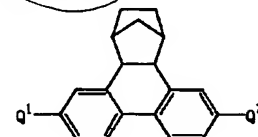


(但し、前記一般式〔VI〕及び〔VII〕において、Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、ハロゲン原子若しくは水素原子であるが、同時に水素原子であることはない。)

【請求項17】 前記Q<sup>1</sup>及び／又はQ<sup>2</sup>がヨウ素原子である、請求項16に記載した1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレンの製造方法。

【請求項18】 下記一般式〔VII〕で表わされ、請求項1に記載した一般式〔I〕のフェナントレン誘導体の合成中間体として用いられるcis, exo-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレン。

【化18】一般式〔VII〕：



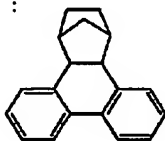
(但し、前記一般式 [VII] において、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は互いに同一であっても異なってもよく、ハロゲン原子若しくは水素原子であるが、同時に水素原子であることはない。)

【請求項19】 前記  $Q^1$  及び/又は  $Q^2$  がヨウ素原子である、請求項18に記載した *cis*, *exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノトリフェニレン。

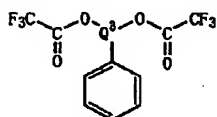
【請求項20】 下記式 (11) で表わされる *cis*, *exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノトリフェニレンと、ヨウ素と、下記一般式 [VIII] で表わされるビス-(トリフルオロアセトキシ)-ハロゲノベンゼンとを反応させ、下記一般式 [VII] で表わされ、請求項1に記載した一般式 [I] のフェナントレン誘導体の合成中間体として用いられる *cis*, *exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノトリフェニレンを得る、*cis*, *exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノトリフェニレンの製造方法。

【化19】

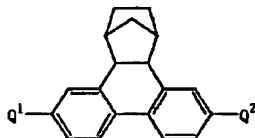
式 (11) :



一般式 [VIII] :



一般式 [VII] :



(但し、前記一般式 [VII] において、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は互いに同一であっても異なってもよく、ハロゲン原子若しくは水素原子であるが、同時に水素原子であることはない。また、前記一般式 [VIII] において、 $Q^3$  はハロゲン原子である。)

【請求項21】 前記  $Q^1$ 、 $Q^2$  及び/又は  $Q^3$  がヨウ素原子である、請求項20に記載した *cis*, *exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノトリフェニレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、青色発光を呈する有機発光材料として好適なフェナントレン誘導体及びその製造方法、並びにその合成中間体及びその製造方法、及びそのフェナントレン誘導体を用いた有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】1987年にEastman Kodak社のTangらが低電圧駆動、高輝度発光が可能なアモルファス発光層を有する積層構造の有機薄膜電界発光素子を発表して以来 (C.W.Tang, S.A.VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913)、各方面において、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の三原色の発光、安定性、輝度上昇、積層構造、作製方法等の研究開発が盛んに行われてきている。

【0003】有機発光性材料の第一の利点は、分子設計、例えば、分子骨格の選択若しくはドーバントをその分子骨格へ導入することによって、材料の光学的な性質を、容易に、ある程度コントロールできるところにあり、現在、分子設計等によって、様々な新規の有機発光性材料が研究開発されている。また、それらの有機発光性材料を構成材料として用いた有機電界発光素子は、直流低電圧駆動、薄型、自発光性等の優れた特徴を有しており、カラーディスプレイへの応用研究も盛んに行われ始めている。

【0004】また、有機電界発光素子における青色発光を目的とした様々な種類のドーバントも提案されてきており、例えばペリレンが挙げられる (S.A.VanSlyke, US 5,151,629 1992.)。そして、有機電界発光素子の十分な輝度を達成するために高濃度のドーバントが必要とされてきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高濃度のドーバントを用いた場合、ドーバント分子間の相互作用によって蛍光強度の低下が結果として生じるという問題点を抱えている。この現象は、蛍光収率を減少させ、更には有機電界発光素子の効率をも減少させてしまう。この濃度による蛍光収率の低下は、染料分子中に、各々、嵩高い立体構造と共に、剛性のある基及び置換基を導入することにより抑制することができるものと期待される。

【0006】また、有機電界発光素子の実用化を考えると、依然として、色度、発光寿命、発光効率等のデバイスとしての信頼性に問題があるのが現状であり、それらの問題を解決することが、有機発光電界素子によるフルカラーディスプレイの実用化を実現するための大きな要因となる。

【0007】本発明の目的は、上記のような現状に鑑み、強い発光を呈する青色の有機発光材料として好適なフェナントレン誘導体及びそれを高効率に製造する方法、並びにその合成中間体及びその製造方法、及びその

フェナントレン誘導体を用いた有機電界発光素子を提供することにある。

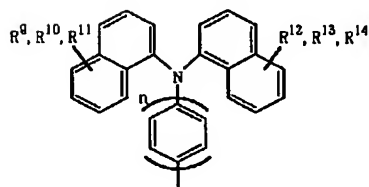
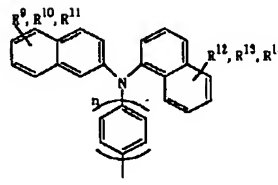
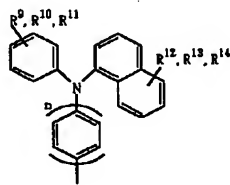
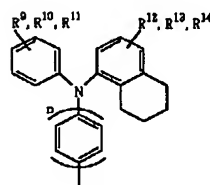
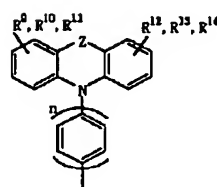
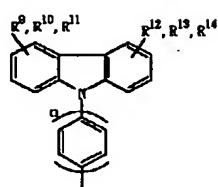
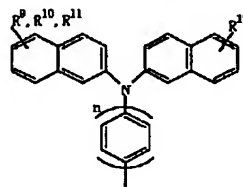
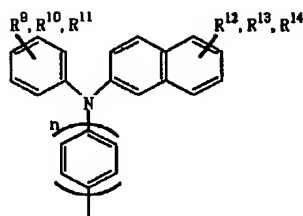
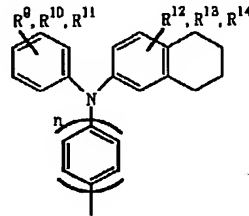
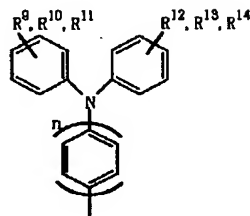
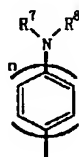
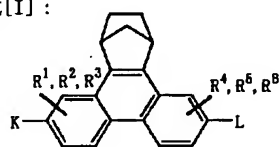
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記一般式〔I〕で表わされるフェナントレン誘導体強い発光を呈し、青色の発光材料となりうることを見出し、かつその一般的かつ高効率な製造方法を確認し、本発明に到達したものである。

【0009】即ち、本発明は、下記一般式〔I〕で表わされるフェナントレン誘導体に係るものである。

【化20】

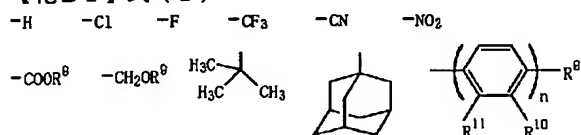
一般式〔I〕：



〔但し、前記一般式〔I〕において、K、L、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、下記に示す(a)～(d)のうちのいずれかであって、互いに同一であっても異なってもよいが、KとLは同時に水素原子であることはない。

(a) 下記式(1)で表わされる基のうちのいずれか。

【化21】式(1)：

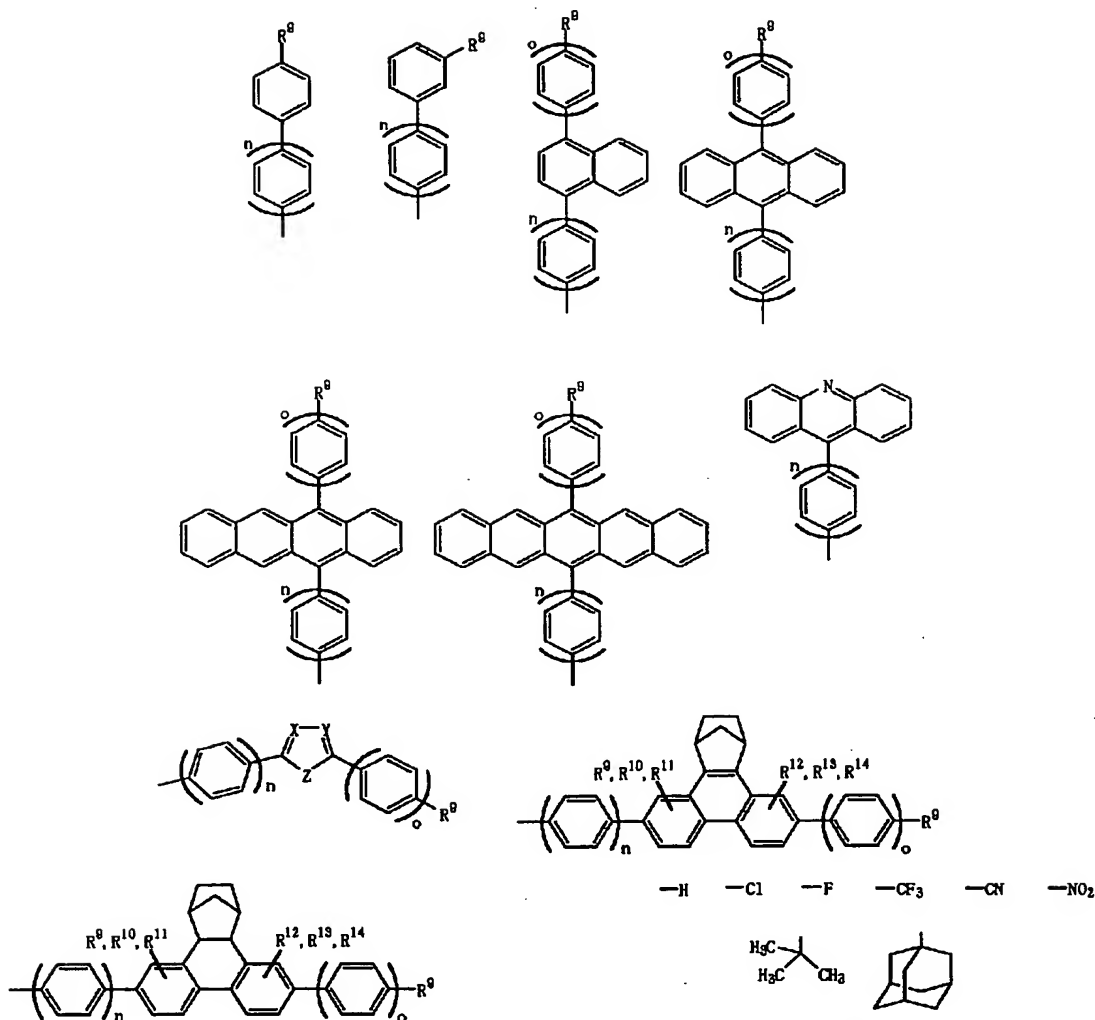


(b) 炭素数1～20の直鎖式アルキル基。

(c) ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、アルカノイル基及びアルコキシカルボニル基のうちのいずれか。

(d) 下記式(2)で表わされる基のうちのいずれか。

【化22】式(2)：



(但し、前記式(2)で表わされる基において、 $R^7$ 及び $R^8$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～20の直鎖式アルキル基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-チエニル基及び2-フラニル基のうちのいずれかである。また、前記式(2)で表わされる基を構成するアミノ基は第一級、第二級又は第三級のアミノ基であり、フェニル基又はフェナントレン基と共同して少なくとも1つの縮合環を形成してもよい。また、前記式(1)及び(2)で表わされる基において、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、下記に示す(a)～(d)のうちのいずれかである。

(a) 下記式(3)で表わされる基のうちのいずれか。  
【化23】式(3)：

(b) 炭素数1～20の直鎖式アルキル基。

(c) ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、アルカノイル基及びアルコキシカルボニル基のうちのいずれか。

(d) フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-チエニル基、2-フラニル基、-O-フェニル基、-O-ビフェニル基、-O-1-ナフチル基、-O-2-ナフチル基、-O-2-チエニル基及び-O-2-フラニル基のうちのいずれか。

また、前記式(2)で表わされる基において、X及びYは、互いに同一であっても異なってもよく、 $CR^9$ (但し、 $R^9$ は前記したものと同じである。)若しくはNである。また、前記式(2)で表わされる基において、ZはO、S、 $SO_2$ 、 $NR^7$ 及び $CR^9R^{10}$ (但し、 $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は前記したものと同じである。)のうちのいずれかである。また、前記式(1)及び(2)で表わされる基において、n及びoは、互いに同一であっても異なってもよく、0～4の整数である。)]。

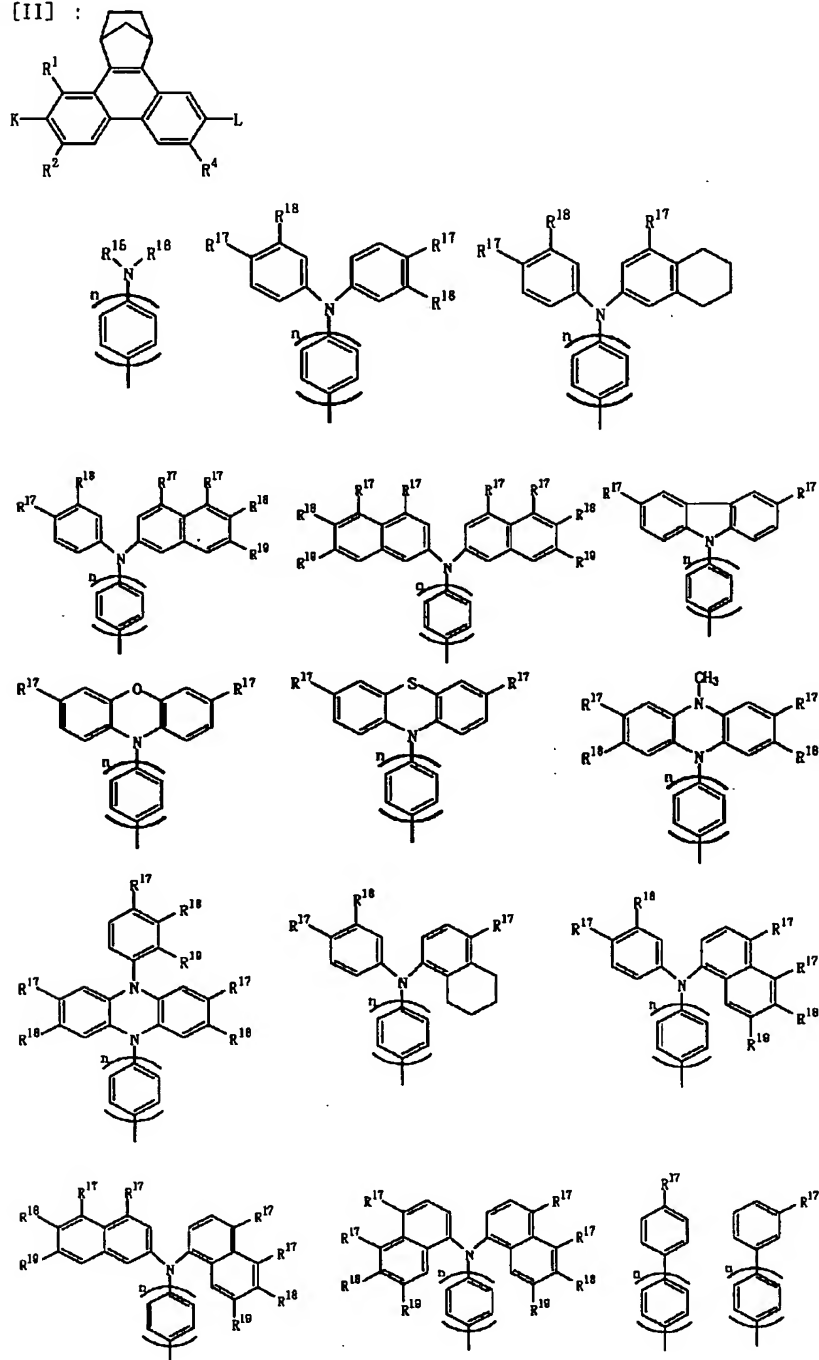
【0010】本発明のフェナントレン誘導体は、極めて良好な発光効率を与えることができる。また、有機電界

発光素子の構成材料として、本発明のフェナントレン誘導体を用いれば、カラーディスプレイ等のフルカラー化と共に、素子の長寿命化を実現することができる。

【0011】本発明に基づくフェナントレン誘導体は、下記一般式〔II〕で表わされるものが好ましい。

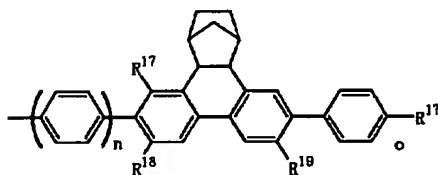
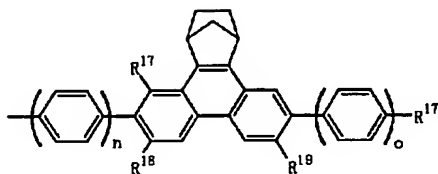
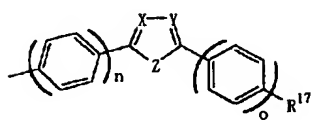
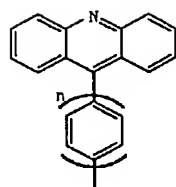
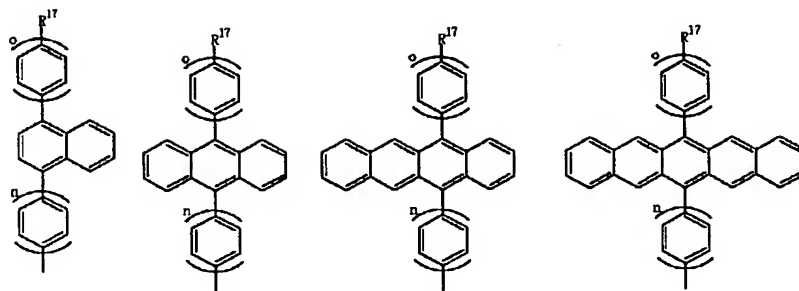
【化24】

一般式〔II〕：



〔但し、前記一般式〔II〕において、K、L、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに同一であって、下記式（4）で表わされる基のうちのいずれかである。〕

【化25】式（4）：



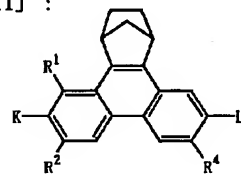
(但し、前記式(4)で表わされる基において、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、 $t$ -ブチル基、アダマンチル基、炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-チエニル基及び2-フラニル基のうちのいずれかである。また、前記式(4)で表わされる基を構成するアミノ基は第一級、第二級又は第三級のアミノ基であり、フェニル基又はフェナントレン基と共同して少なくとも1つの縮合環を形成してもよく、望ましくは、メチル基を有するフェナントレン基又はフェニル環基と縮合してジュロリジン環又は5員環若しくは6員環を形成する。また、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、H、Cl、F、 $CF_3$ 、CN、

$NO_2$ 、 $t$ -ブチル基、アダマンチル基、炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~6の-O-アルキル基、炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~6の-S-アルキル基、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-チエニル基、2-フラニル基、-O-フェニル基、-O-ビフェニル基、-O-1-ナフチル基、-O-2-ナフチル基、-O-2-チエニル基、-O-2-フラニル基及びN( $R^{15}$ )<sub>3</sub>(但し、 $R^{15}$ は前記したものと同じである。)のうちのいずれかである。また、X及びYは、互いに同一であっても異なってもよく、CR<sup>17</sup>(但し、 $R^{17}$ は前記したものと同じである。)若しくはNである。また、ZはO、S、 $SO_2$ 、NR<sup>15</sup>及びCR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>(但し、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は前記したものと同じである。)のうちのいずれかである。また、n及びoは、互いに同一であっても異なってもよく、0~4の整数である。)]。

【0012】また、本発明に基づくフェナントレン誘導体は、下記一般式[III]で表わされるものが好ましい。

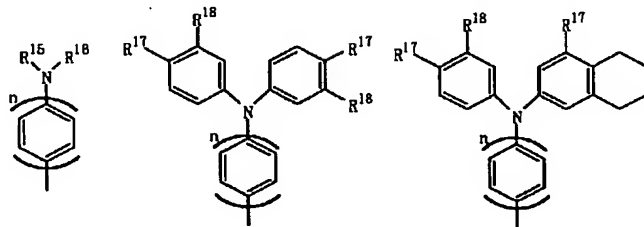
【化26】

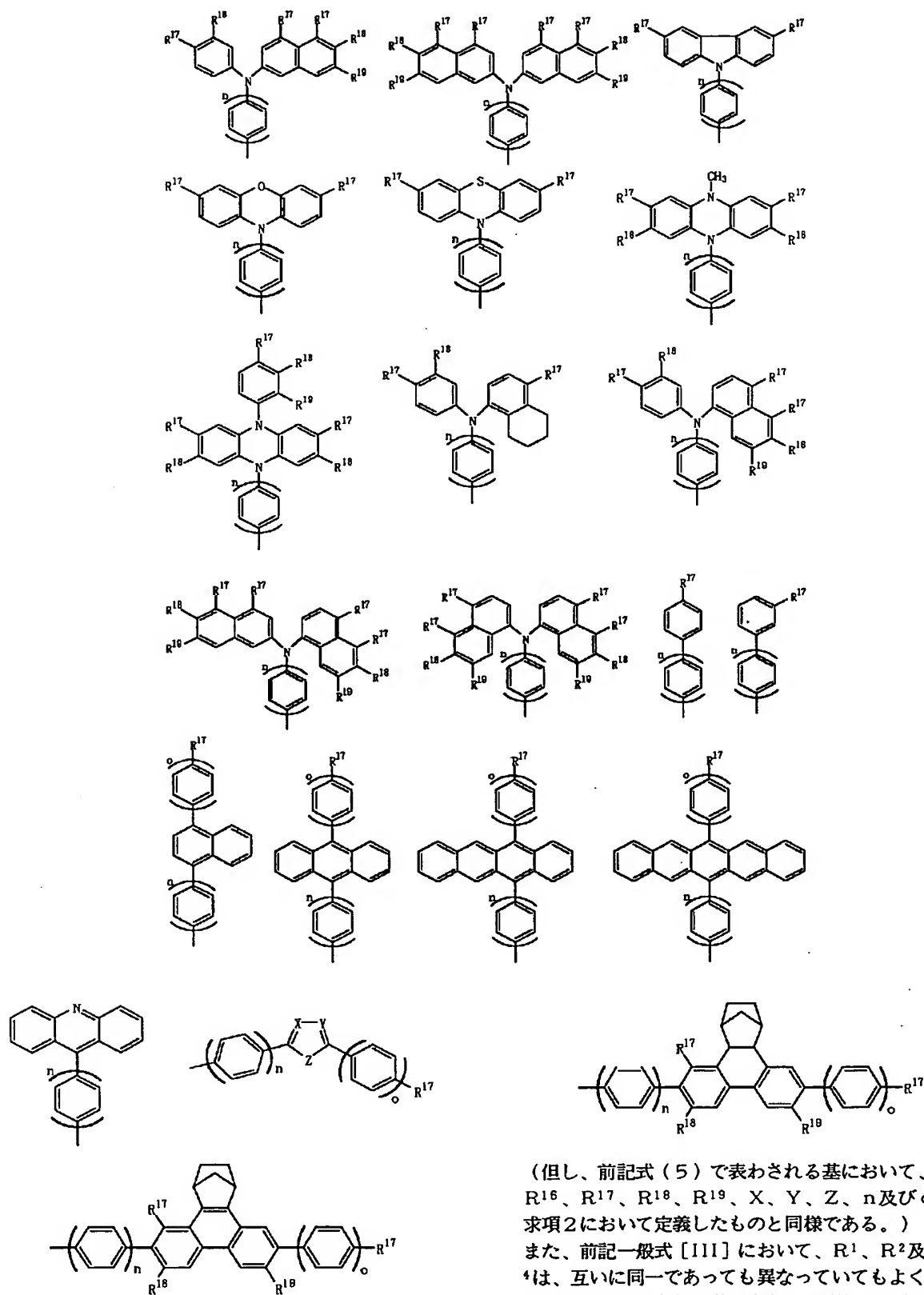
一般式 [III] :



(但し、前記一般式[III]において、K及びLは互いに同一であって、下記式(5)で表わされる基のうちのいずれかである。

【化27】式(5) :





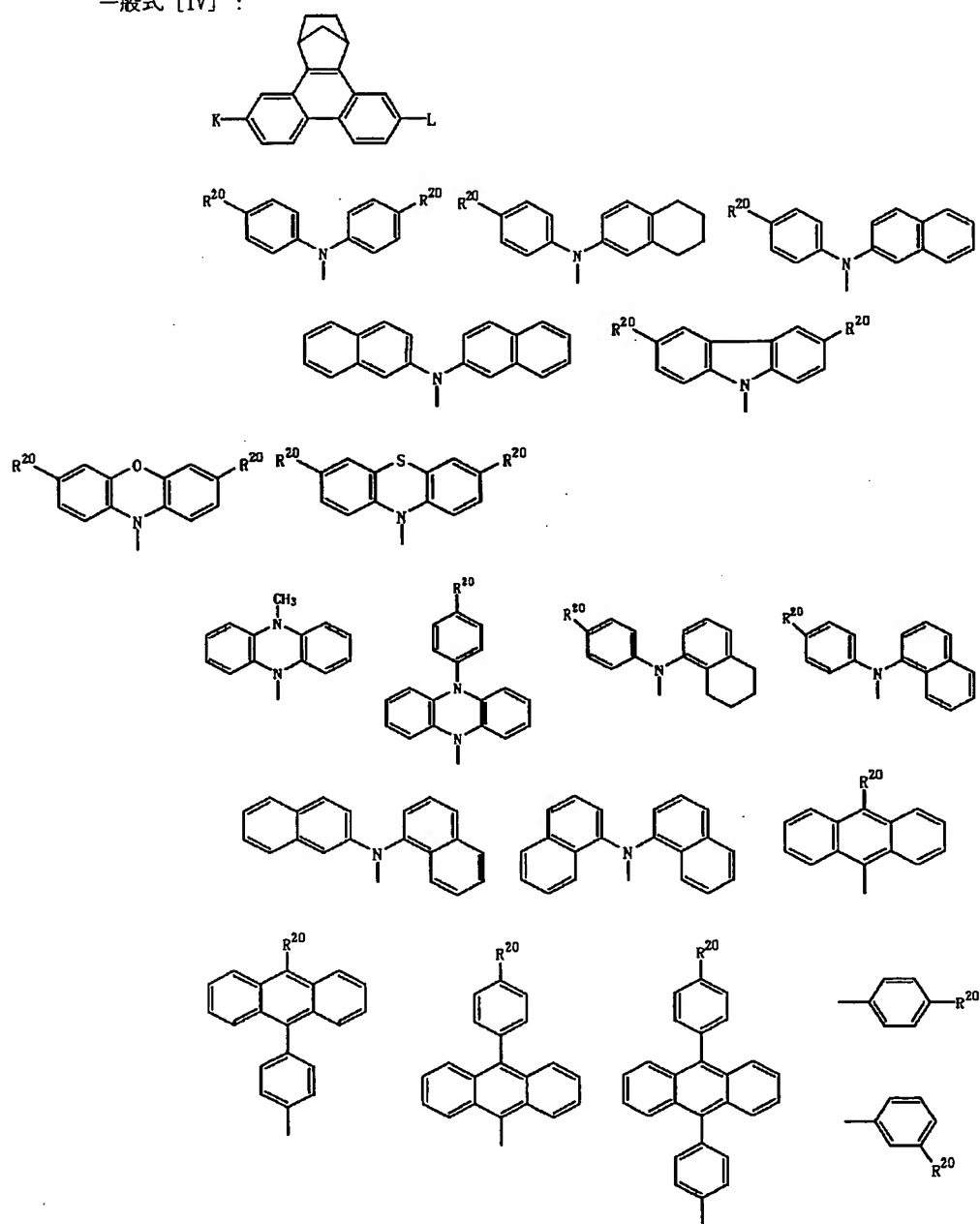
【化28】式(6)：

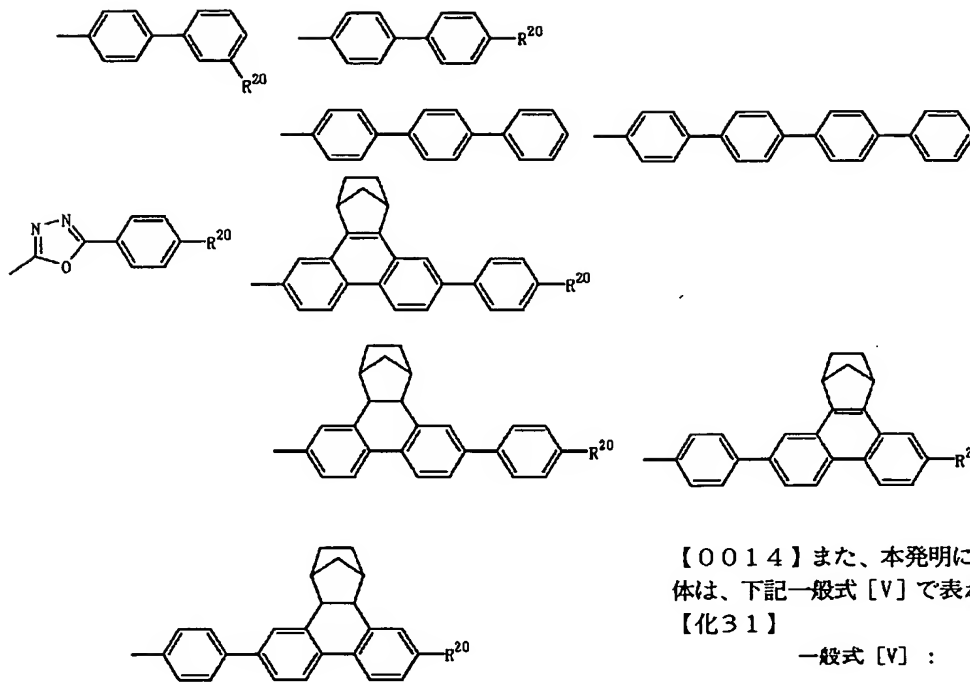


〔但し、前記一般式〔IV〕において、K及びLは互いに同一であつて、下記式（7）で表わされる基のうちのいずれかである。

【化30】式(7)：

一般式 [IV] :



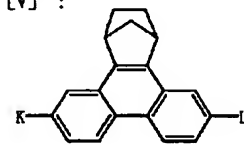


(但し、前記式(7)で表わされる基において、 $R^{20}$ はH、Cl、F、 $CF_3$ 、CN、 $NO_2$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $SCH_3$ 、 $SC_2H_5$ 、 $CH_3$ 、 $t$ -ブチル基及びアダマンチル基のうちのいずれかである。また、前記式(7)を構成するアミノ基は、フェニル基又はフェナントレン基と共同して少なくとも1つの縮合環を形成してもよく、望ましくは、メチル基を有するフェニル基又はフェナントレン基と縮合してジュロリジン環又は5員環若しくは6員環を形成する。)]

【0014】また、本発明に基づくフェナントレン誘導体は、下記一般式[V]で表わされるものでもよい。

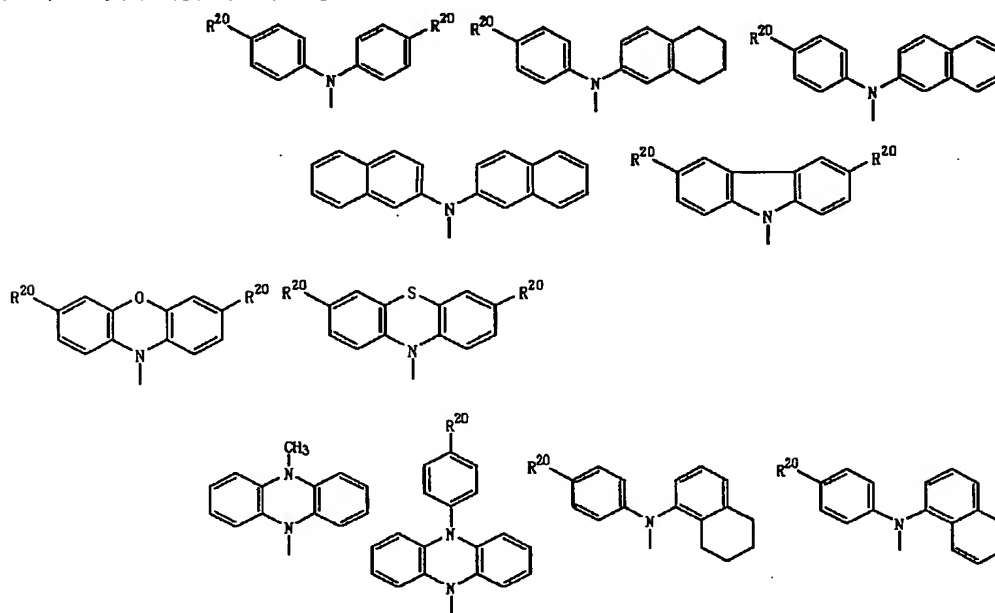
【化31】

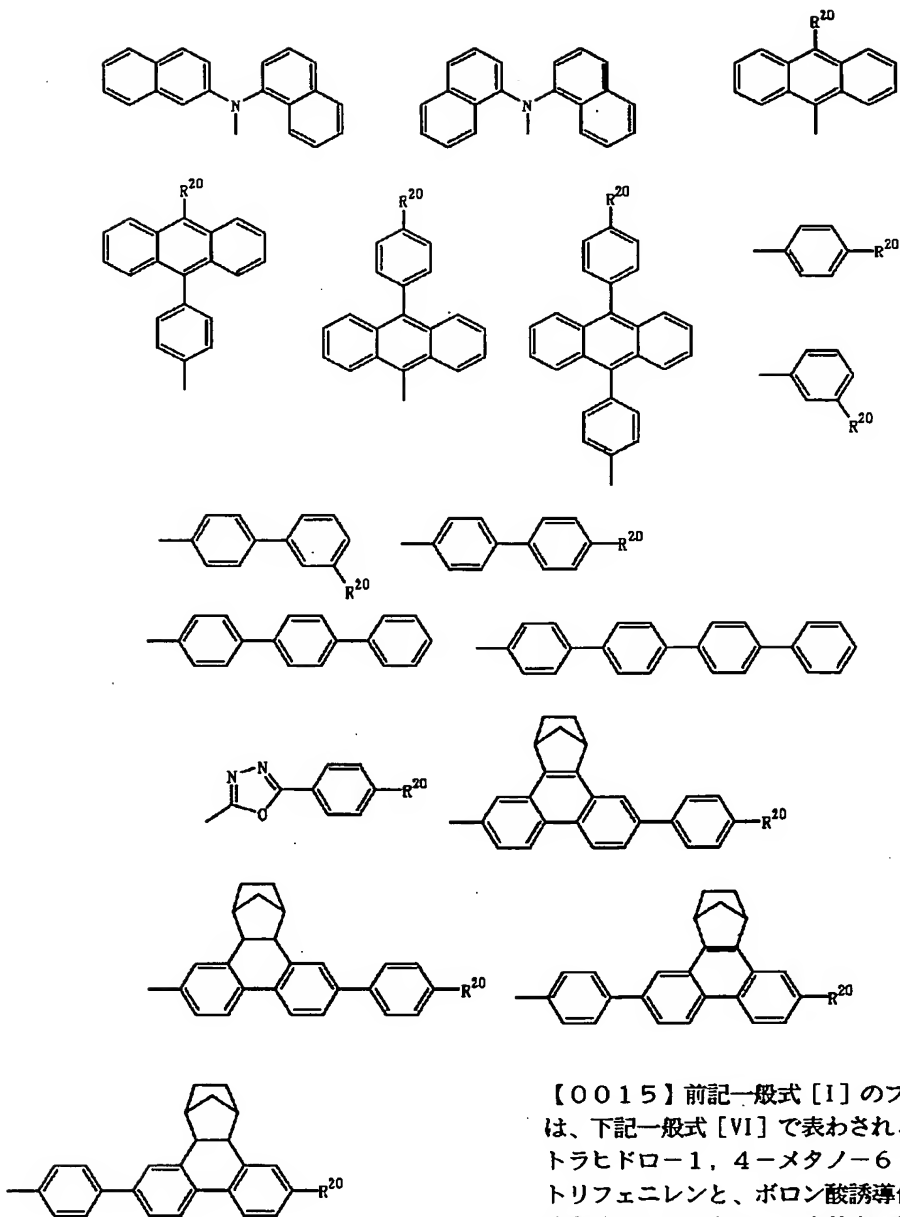
一般式[V] :



【但し、前記一般式[V]において、K及びLは互いに異なっている。また、Kは、下記式(8)で表わされる基のうちのいずれかである。

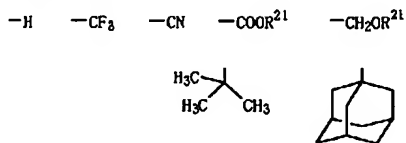
【化32】式(8) :





(但し、前記式(8)で表わされる基において、 $R^{20}$ は、請求項4において定義したものと同様である。)また、前記一般式[V]において、Lは、下記式(9)で表わされる基のうちのいずれかである。

【化33】式(9)：



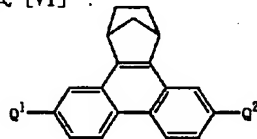
(但し、前記式(9)で表わされる基において、R<sup>21</sup>は、炭素数1～20の直鎖式若しくは分岐式アルキル基である。) ] .

【0015】前記一般式[I]のフェナントレン誘導体は、下記一般式[VI]で表わされる1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノトリフェニレンと、ボロン酸誘導体とをカップリング反応させることによって、高効率に製造することができる。

【0016】

【化34】

一般式 [VI] :



(但し、前記一般式〔VI〕において、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は互いに同一であっても異なってもよく、ハロゲン原子若しくは水素原子であるが、同時に水素原子であることはない。)

【0017】後述するように、前記一般式 [VI] 中の前記  $Q^1$  及び／又は  $Q^2$  はヨウ素原子であることが特に好ましく、また、前記カップリング反応をスズキカップリング (Suzuki Coupling) 反応とすることが好ましい。

【0018】さらに、前記ボロン酸誘導体として、前記一般式 [I] 中の  $K$  又は  $L$  を有するボロン酸を使用することが望ましい。

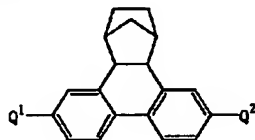
【0019】本発明はまた、本発明の化合物の合成中間体として好適な種々の化合物も提供するものである。

【0020】即ち、前記一般式 [VI] で表わされ、前記一般式 [I] のフェナントレン誘導体の合成中間体として用いられる 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレンである。

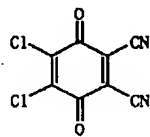
【0021】本発明に基づく合成中間体としての、前記一般式 [VI] で表わされる 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレンは、下記一般式 [VII] で表わされる *cis*, *exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヒドロートリフェニレンと、下記式 (10) で表わされる 2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン (DDQ) とを反応させることによって、高効率に製造することができる。

【0022】

【化35】一般式 [VII] :



式 (10) :



(但し、前記一般式 [VII] において、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は互いに同一であっても異なってもよく、ハロゲン原子若しくは水素原子であるが、同時に水素原子であることはない。)

【0023】前記一般式 [VII] 中の前記  $Q^1$  及び／又は  $Q^2$  は、上述したように、ヨウ素原子であることが好ましい。

【0024】また本発明は、前記一般式 [VII] で表わされ、前記一般式 [I] のフェナントレン誘導体の更に他の合成中間体として用いられる *cis*, *exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレンに係るも

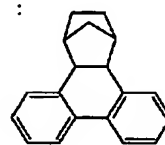
のである。

【0025】前記一般式 [VII] で表わされる *cis*, *exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジハロゲノートリフェニレンは、下記式 (11) で表わされる *cis*, *exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレンと、ヨウ素と、下記一般式 [VIII] で表わされるビス-(トリフルオロアセトキシ)-ハロゲノベンゼンを反応させることによって、高効率に製造することができる。

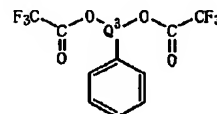
【0026】

【化36】

式 (11) :



一般式 [VIII] :



(但し、前記一般式 [VIII] において、 $Q^3$  はハロゲン原子である。)

【0027】また、前記一般式 [VIII] 中の前記  $Q^3$  は、ヨウ素原子であることが好ましい。

【0028】図1~図4は、本発明に基づく化合物を有機発光材料として用いる有機電界発光素子 (EL素子) の例をそれぞれ示すものである。

【0029】図1は陰極3を発光光20が透過する透過型有機電界発光素子Aであって、発光光20は保護層4の側からも観測できる。図2は陰極3での反射光も発光光20として得る反射型有機電界発光素子Bを示す。

【0030】図中、1は有機電界発光素子を形成するための基板であり、ガラス、プラスチック及び他の適宜の材料を用いることができる。また、有機電界発光素子を他の表示素子と組み合わせて用いる場合には、基板を共有することもでき、例えばアクティブマトリックス駆動の場合には、TFT (Thin Film Transistors: 薄膜トランジスタ) を基板として用いることも可能である。2は透明電極 (陽極) であり、例えば、上記透過型有機電界発光素子Aでは透明電極ITO (Indium tin oxide)、IZO (Indium zinc oxide)、 $SnO_2$ 等を使用でき、また反射型有機電界発光素子BではCr、Fe、Co、Ni、Cu、Ta、W、Pt、Mo、Au及びこれらの合金等を使用できる。

【0031】また、5は有機発光層であり、本発明に基づく化合物を発光材料として含有している。この発光層

について、有機電界発光20を得る層構成としては、従来公知の種々の構成を用いることができる。後述するように、例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれかを構成する材料が発光性を有する場合、これらの薄膜を積層した構造を使用できる。更に本発明の目的を満たす範囲で電荷輸送性能を上げるために、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が、複数種の材料の薄膜を積層した構造、または、複数種の材料を混合した組成からなる薄膜を使用するのを妨げない。また、発光性能を上げるために、少なくとも1種以上の蛍光性の材料を用いて、この薄膜を正孔輸送層若しくは電子輸送層、またはこれらの両方に含ませた構造を使用してもよい。これらの場合には、発光効率を改善するために、正孔または電子の輸送を制御するための薄膜をその層構成に含ませることも可能である。

【0032】本発明に基づく化合物は、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つため、素子構成中、電子輸送層を兼ねた発光層としても、或いは正孔輸送層を兼ねた発光層としても用いることが可能である。また、本発明に基づく化合物を発光層として、電子輸送層と正孔輸送層とで挟み込んだ構成とすることも可能である。

【0033】なお、図1及び図2中、3は陰極であり、電極材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金、LiF、LiO<sub>2</sub>、或いはこれらを積層した構造を使用できる。透過型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを調節することにより、用途に合った光透過率を得ることができる。一方、反射型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを薄くして高い透過率を保持し、なおかつ陽極を反射率の高い材料で構成することによって、有機電界発光を陰極側に取り出すことができる。また、図中の4は封止・保護層であり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることにより、その効果が上がる。気密性が保たれれば、適宜の材料を使用することができる。また、8は電流注入用の駆動電源である。

【0034】本発明に基づく有機電界発光素子において、有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造（シングルヘテロ構造）を有しており、正孔輸送層又は電子輸送層の形成材料として本発明に基づく化合物が用いられてよい。或いは、有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが順次積層された有機積層構造（ダブルヘテロ構造）を有しており、発光層の形成材料として本発明に基づく化合物が用いられてよい。

【0035】このような有機積層構造を有する有機電界発光素子の例を示すと、図3は、透過性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層6と電子輸送層7とからなる有機層5aと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護膜4によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子Cである。

【0036】図3に示すように発光層を省略した層構成

の場合には、正孔輸送層6と電子輸送層7の界面から所定波長の発光光20を発生する。これらの発光光は基板1側から観測される。

【0037】また、図4は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層10と発光層11と電子輸送層12とからなる有機層5bと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護膜4によって封止されてなる、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子Dである。

【0038】図4に示した有機電界発光素子においては、陽極2と陰極3の間に直流電圧を印加することにより、陽極2から注入された正孔が正孔輸送層10を経て、また陰極3から注入された電子が電子輸送層12を経て、それぞれ発光層11に到達する。この結果、発光層11においては電子/正孔の再結合が生じて一重項励起子が生成し、この一重項励起子から所定波長の発光を発生する。

【0039】上述した各有機電界発光素子C、Dにおいて、基板1は、例えば、ガラス、プラスチック等の光透過性の材料を適宜用いることができる。また、他の表示素子と組み合わせて用いる場合や、図3及び図4に示した積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この基板を共用としてよい。また、素子C、Dはいずれも、透過型、反射型のいずれの構造もとるうる。

【0040】また、陽極2は、透明電極であり、ITO（Indium tin oxide）やSiO<sub>2</sub>等が使用できる。この陽極2と正孔輸送層6（又は正孔輸送層10）との間には、電荷の注入効率を改善する目的で、有機物若しくは有機金属化合物からなる薄膜を設けてもよい。なお、保護膜4が金属等の導電性材料で形成されている場合は、陽極2の側面に絶縁膜が設けられていてもよい。

【0041】また、有機電界発光素子Cにおける有機層5aは、正孔輸送層6と電子輸送層7とが積層された有機層であり、これらのいずれか又は双方に本発明に基づく化合物が含有され、発光性の正孔輸送層6又は電子輸送層7としてよい。有機電界発光素子Dにおける有機層5bは、正孔輸送層10と本発明に基づく化合物を含有する発光層11と電子輸送層12とが積層された有機層であるが、その他、種々の積層構造をとることができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が発光性を有していてもよい。

【0042】また、特に、正孔輸送層6又は電子輸送層7や発光層11が本発明に基づく化合物からなる層であることが望ましいが、これらの層を本発明の化合物のみで形成してもよく、或いは、本発明に基づく化合物と他の正孔又は電子輸送材料（例えば、芳香族アミン類やピラゾリン類等）との共蒸着によって形成してもよい。さらに、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるために、複数種の正孔輸送材料を積層した正孔輸送層を形成してもよい。

【0043】また、有機電界発光素子Cにおいて、発光層は電子輸送性発光層7であってよいが、電源8から印加される電圧によっては、正孔輸送層6やその界面で発光される場合がある。同様に、有機電界発光素子Dにおいて、発光層は層11以外に、電子輸送層12であってよく、正孔輸送層10であってよい。発光性能を向上させるために、少なくとも1種の蛍光性材料を用いた発光層11を正孔輸送層と電子輸送層との間に挟持させた構造であるのがよい。または、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれらの両層に含有させた構造を構成してよい。このような場合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜（ホールブロッキング層やエキシトン生成層など）をその層構成に含ませることも可能である。

【0044】また、陰極3に用いる材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金を使用でき、これらの金属を積層した構造であってよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択することによって、用途に見合った有機電界発光素子を作製できる。

【0045】また、保護膜4は、封止膜として作用するものであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることで、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム等の単金属または合金など、適宜その材料を選択できる。

【0046】上記した各有機電界発光素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子を破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率よく発光させることが望ましい。

【0047】次に、図5は、本発明の有機電界発光素子を用いた平面ディスプレイの構成例である。図示の如く、例えばフルカラーディスプレイの場合は、赤（R）、緑（G）及び青（B）の3原色を発光可能な有機層5（5a、5b）が、陰極3と陽極2との間に配されている。陰極3及び陽極2は、互いに交差するストライプ状に設けることができ、輝度信号回路14及びシフトレジスタ内蔵の制御回路15により選択されて、それぞれに信号電圧が印加され、これによって、選択された陰極3及び陽極2が交差する位置（画素）の有機層が発光するように構成される。この駆動方法としては、単純マトリックス方式又はアクティブマトリックス方式を用いることができる。

【0048】即ち、図5は例えば8×3RGB単純マトリックスであって、正孔輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方とからなる積層体5を陰極3と陽極2の間に配置したものである（図3及び図4

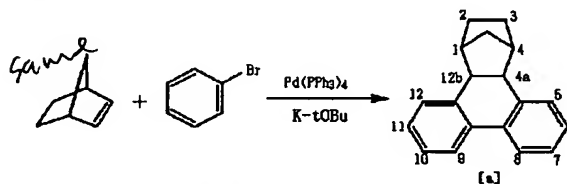
参照）。陰極と陽極は、共にストライプ状にパターンニングすると共に、互いにマトリックス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路15および14により時系列的に信号電圧を印加し、その交差位置で発光するように構成されたものである。かかる構成のEL素子は、文字・信号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。また陰極3と陽極2のストライプ状パターンを赤（R）、緑（G）、青（B）の各色毎に配し、マルチカラーあるいはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0050】cis, exo-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレン（構造式[a]）の合成

【化37】



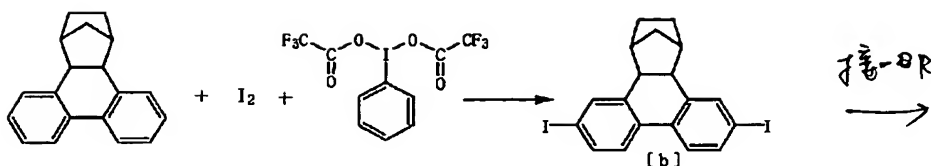
【0051】上記構造式[a]で表わされるcis, exo-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレンの合成については、文献(M. Catellani, G. P. Chiusoli, J. Organomet. Chem. 1985, 286, C13.)に記載の合成方法に基づいて行った。

【0052】窒素雰囲気下にて、ノルボルネン（2.50g、26.5mmol）と、ブロモベンゼン（6.40g、40.8mmol）とを無水アニソールの100ml中に溶解し、この溶液中に触媒としてのPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>（2.18g、1.89mmol）及びK-tOBu（4.57g、40.8mmol）を添加した。次いで、この混合液を105℃で10時間攪拌した。溶剤と未反応のブロモベンゼンを真空中にて蒸留し、残った黒色油状物を、溶出剤としてのヘキサンを用いてクロマトグラフィーにて精製した。そして、ヘキサンから再結晶させたところ、上記構造式[a]で表わされる白色結晶としてcis, exo-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレン979mg（3.98mmol、収率15%）が得られた。

【0053】cis, exo-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨードトリフェニレン（構造式[b]）の合成

【化38】

same

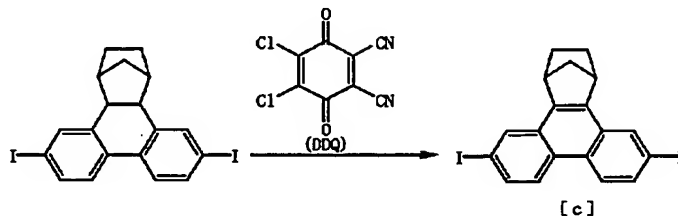


【0054】*cis, exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレン (627mg、2.55mmol)、ヨウ素 (648mg、2.55mmol) 及びビス-(トリフルオロアセトキシ)-ヨードベンゼン (1.18g、2.74mmol) に対し、 $\text{CHCl}_3$  20ml を加えた。窒素雰囲気下、この懸濁液を室温下に4時間攪拌した。攪拌終了後、粗生成物をヘキサン及び $\text{CHCl}_3$ にて処理したところ、上記構造式 [b] で表わされる淡黄色の固体として *cis, exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨードトリフェニレン 738mg (1.48mmol、収率58%) が得られた。

【0055】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.56 (s, 2H), 7.48 (s, 4H), 3.13 (s, 2H), 2.36 (s, 2H), 1.72-1.54 (m, 4H), 1.35-1.31 (d, 1H), 1.09-1.05 (d, 1H).

【0056】ここで、前記ヨウ素に代わり臭素を用いて、同様の手順で合成を行ったところ、*cis, exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジブロモトリフェニレンが得られたが、収率は前記ヨウ素を用いた場合と比べ、低かった。

【0057】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨードトリフェニレン (構造式 [c]) の合成  
【化39】



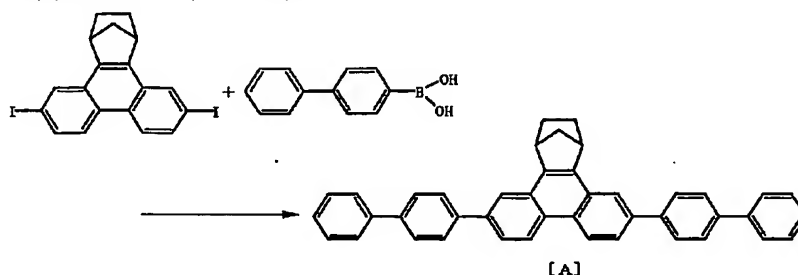
【0058】*cis, exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨードトリフェニレン (1.76g、3.53mmol) 及びDDQ (2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン: 881mg、3.88mmol) を有するトルエン40ml 溶液を、窒素雰囲気下にて19時間還流した。沈殿した固体を取り出し、次いで、ろ液を濃縮した。残渣をメタノールを用いて処理し、得られた粗生成物をヘキサン/クロロホルムから再結晶させたところ、上記構造式 [c] で表わされる淡黄色結晶として 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨードトリフェニレン 589mg (1.19mmol、収率34%) が得られた。

6, 11-ジヨードトリフェニレンに代わり、上記に得られた *cis, exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジブロモトリフェニレンを用いて、上述したと同様の手順で行ったところ、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジブロモトリフェニレンが得られた。

【0060】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.37-8.34 (m, 4H), 7.86-7.82 (dd, 2H), 4.01 (s, 2H), 2.09-2.06 (m, 2H), 1.89-1.86 (m, 1H), 1.72-1.69 (d, 1H), 1.20-1.16 (m, 2H).

【0061】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス(ビフェニル-4-イル)-トリフェニレン (構造式 [A]) の合成

【化40】



【0062】窒素雰囲気下にて、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨード-トリフェニレン (300mg, 0.605mmol)、ビフェニルボロン酸 (479mg, 2.42mmol)、炭酸カリウム (737mg, 5.34mmol) 及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ : 42mg, 0.036mmol) を、トルエン40mlと水20mlからなる混合液中にて18時間還流した。沈殿物を取り出し、メタノール、ジオキサン及びクロロホルムとヘキサンの混合物中にて還流したところ、上記構造式 [A] で表わされる灰色がかった白色粉末として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) -トリフェニレン224mg (0.408mmol, 収率67%) が得られ、そして、この生成物は、一般的な有機溶剤中にて低い溶解性を示した。

【0063】この反応の反応経路を簡略的に説明すると、前記パラジウム触媒が、前記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨード-トリフェニレンに対して酸化的に付加し、トランスメタリ化され、次いで、還元的脱離を経ることによって、目的物である1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) -トリフェニレンを得ることができる。

【0064】この生成物の純度を標定するため、MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight) 質量測定、XPS及びIRを測定した。各結果を、図6、図7及び図8に示す。

【0065】蛍光スペクトル極大 (ジオキサン) :  $\lambda = 404, 425 \text{ nm}$

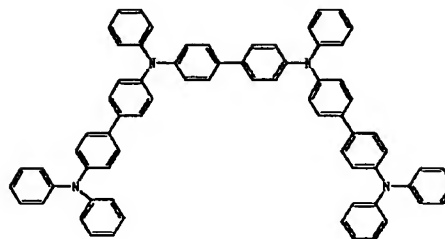
【0066】ここで、上記ビフェニルボロン酸に代わり、ビフェニル-4-イル-トリメチルスタンナンを用いても、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) -トリフェニレンを上記したと同等の収率で得られた。

【0067】また、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) -トリフェニレンを発光材料として用い、下記に示す組成からなるシングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0068】陽極: ITO (190nm)  
正孔注入層: 2-TNATA (4, 4', 4"-トリス-(2-ナフチルフェニルトリフェニルアミン) (20nm)

正孔輸送層: 下記構造式で表わされる、4, 4', 4"-トリス [4-N, N'-(ジフェニルアミノ)フェニル]トリフェニルアミン (50nm)

【化41】4, 4', 4"-トリス [4-N, N'-(ジフェニルアミノ)フェニル]トリフェニルアミン:



電子輸送性発光層: 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) -トリフェニレン (40nm)

バッファ層: 酸化リチウム (0.5nm)

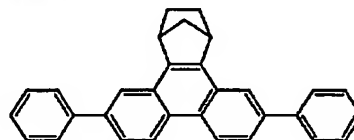
陰極: アルミニウム (200nm)

【0069】上記組成からなる有機電界発光素子に対し、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、分光測定を行った結果、図9に示すように、423nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。分光測定は、スペクトル輝度計 (大塚電子社製) を用いて行った。素子の駆動安定性は、 $25 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度のもとで測定した。電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで  $150 \text{ cd/m}^2$  の輝度を得られた。

【0070】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度  $100 \text{ cd/m}^2$  で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで100時間以上であった。

【0071】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジフェニル-トリフェニレン (構造式 [B]) の合成

【化42】構造式 [B]:



【0072】窒素雰囲気下にて、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨード-トリフェニレン (300mg, 0.605mmol)、フェニルボロン酸 (295mg, 2.42mmol)、炭酸カリウム (737mg, 5.34mmol) 及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ : 42mg, 0.036mmol) を、トルエン60mlと水30mlからなる混合液中にて12時間還流した。溶剤を濃縮し、残留物をヘキサン/クロロホルムと共にクロマトグラフィーを用いて精製したところ、上記構造式 [B] で表わされる白色粉末として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジフェニル-トリフェニレン173mg (0.436mmol, 収率72%) が得られた。



【0073】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =8.70-8.67(d, 2H), 8.05-8.04(d, 2H), 7.95-7.21(m, 12H), 4.03(s, 2H), 2.10-2.08(m, 2H), 1.92-1.88(m, 1H), 1.74-1.71(m, 1H), 1.22-1.19(m, 2H).

【0074】蛍光スペクトル極大 (シクロヘキサン):  $\lambda$ =376, 399 nm

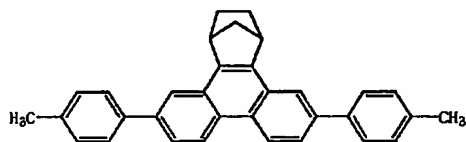
【0075】また、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) トリフェニレンに代えて、電子輸送性発光層を構成する発光材料として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ジフェニル-トリフェニレンを用いたこと以外は、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) トリフェニレンの場合の手順と同様にして、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0076】この有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、分光測定を行った結果、397 nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。素子の駆動安定性は、 $25 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度のもとで測定した。電圧-輝度測定を行ったところ、8 Vで $130 \text{ cd/m}^2$ の輝度が得られた。

【0077】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 $100 \text{ cd/m}^2$ で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで100時間以上であった。

【0078】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス (p-メチルフェニル) -トリフェニレン (構造式 [C]) の合成

【化43】構造式 [C]:



【0079】窒素雰囲気下にて、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ジヨード-トリフェニレン (300 mg, 0.605 mmol)、4-メチルベンゼンボロン酸 (329 mg, 2.42 mmol)、炭酸カリウム (737 mg, 5.34 mmol) 及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ; 42 mg, 0.036 mmol) を、トルエン60 ml と水30 ml からなる混合液中にて12時間還流した。溶剤を濃縮し、残留物をヘキサン/クロロホルムと共にクロマトグラフィーを用いて精製したところ、上記構造式 [C] で表わされる白色粉末として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス (p-メチルフェニル) -トリフェニレン193 mg (0.454 mmol, 収率75

%) が得られた。

【0080】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =8.71-8.67(d, 2H), 8.05-8.04(d, 2H), 7.94-7.23(m, 10H), 4.03(s, 2H), 2.33(s, 6H), 2.10-2.07(m, 2H), 1.92-1.88(m, 1H), 1.73-1.71(m, 1H), 1.23-1.19(m, 2H).

【0081】蛍光スペクトル極大 (シクロヘキサン):  $\lambda$ =380, 401 nm

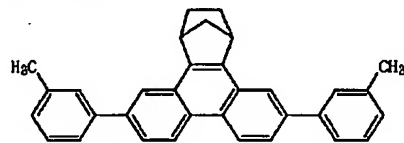
【0082】また、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) トリフェニレンに代えて、電子輸送性発光層を構成する発光材料として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス (p-メチルフェニル) -トリフェニレンを用いたこと以外は、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) トリフェニレンの場合のと同様にして、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0083】この有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、分光測定を行った結果、398 nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。素子の駆動安定性は、 $25 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度のもとで測定した。電圧-輝度測定を行ったところ、8 Vで $130 \text{ cd/m}^2$ の輝度が得られた。

【0084】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 $100 \text{ cd/m}^2$ で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで100時間以上であった。

【0085】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス (m-メチルフェニル) トリフェニレン (構造式 [D]) の合成

【化44】構造式 [D]:



【0086】窒素雰囲気下にて、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ジヨード-トリフェニレン (300 mg, 0.605 mmol)、3-メチルベンゼンボロン酸 (329 mg, 2.42 mmol)、炭酸カリウム (737 mg, 5.34 mmol) 及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ; 42 mg, 0.036 mmol) を、トルエン60 ml と水30 ml からなる混合液中にて12時間還流した。溶剤を濃縮し、残留物をヘキサン/クロロホルムと共にクロマトグラフィーを用いて精製したところ、上記構造式 [D] で表わされる白色粉末として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メ

タノ-6, 11-ビス (m-メチルフェニル) トリフェニレン 180mg (0.424mmol、収率70%) が得られた。

【0087】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =8.72-8.69(d, 2H), 8.06-8.05(d, 2H), 7.89-7.20(m, 10H), 4.02(s, 2H), 2.36(s, 6H), 2.10-2.08(m, 2H), 1.93-1.89(m, 1H), 1.74-1.71(m, 1H), 1.23-1.20(m, 2H).

【0088】蛍光スペクトル極大 (シクロヘキサン):  $\lambda$ =380, 400nm

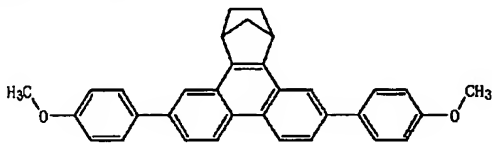
【0089】また、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) トリフェニレンに代えて、電子輸送性発光層を構成する発光材料として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (m-メチルフェニル) トリフェニレンを用いたこと以外は、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) トリフェニレンの場合の手順と同様にして、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0090】この有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、分光測定を行った結果、400nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。素子の駆動安定性は、 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度のもとで測定した。電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで $115\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度を得られた。

【0091】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで100時間以上であった。

【0092】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (p-メトキシフェニル) トリフェニレン (構造式 [E]) の合成

【化45】構造式 [E]:



【0093】窒素雰囲気下にて、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨード-トリフェニレン (300mg, 0.605mmol)、4-メトキシベンゼンボロン酸 (368mg, 2.42mmol)、炭酸カリウム (737mg, 5.34mmol) 及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ : 42mg, 0.036mmol) を、トルエン60mlと水30mlからなる混合液中にて12時間還流した。溶剤を濃縮し、残留物をヘキサン/クロロホルムと共にクロマトグラフィーを

用いて精製したところ、上記構造式 [E] で表わされる白色粉末として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (p-メトキシフェニル) トリフェニレン 216mg (0.472mmol、収率78%) が得られた。

【0094】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =8.70-8.68(d, 2H), 8.07-8.06(d, 2H), 7.94-7.25(m, 10H), 4.03(s, 2H), 3.75(s, 6H), 2.09-2.08(m, 2H), 1.93-1.90(m, 1H), 1.75-1.71(m, 1H), 1.23-1.19(m, 2H).

【0095】蛍光スペクトル極大 (シクロヘキサン):  $\lambda$ =383, 405nm

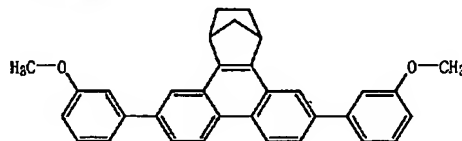
【0096】また、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) トリフェニレンに代えて、電子輸送性発光層を構成する発光材料として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (p-メトキシフェニル) トリフェニレンを用いたこと以外は、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (ビフェニル-4-イル) トリフェニレンの場合の手順と同様にして、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0097】この有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、分光測定を行った結果、405nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。素子の駆動安定性は、 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度のもとで測定した。電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで $125\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度を得られた。

【0098】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで100時間以上であった。

【0099】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ビス (m-メトキシフェニル) トリフェニレン (構造式 [F]) の合成

【化46】構造式 [F]:



【0100】窒素雰囲気下にて、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6, 11-ジヨード-トリフェニレン (300mg, 0.605mmol)、3-メトキシベンゼンボロン酸 (368mg, 2.42mmol)、炭酸カリウム (737mg, 5.34mmol) 及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ : 42mg, 0.036mmol) を、トルエン60mlと水30mlからなる

混合液中にて12時間還流した。溶剤を濃縮し、残留物をヘキサン/クロロホルムと共にクロマトグラフィーを用いて精製したところ、上記構造式[F]で表わされる白色粉末として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス(m-メトキシフェニル)トリフェニレン205mg (0.448mmol、収率74%)が得られた。

【0101】<sup>1</sup>H-NMR (270MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8.70-8.68(d, 2H), 8.07-8.05(d, 2H), 7.91-7.27(m, 10H), 4.03(s, 2H), 3.73(s, 6H), 2.10-2.06(m, 2H), 1.93-1.89(m, 1H), 1.75-1.71(m, 1H), 1.24-1.20(m, 2H)。

【0102】蛍光スペクトル極大(シクロヘキサン): λ=381, 404nm

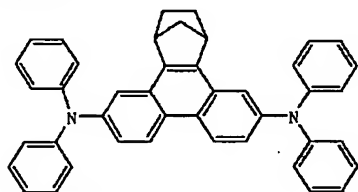
【0103】また、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス(ビフェニル-4-イル)トリフェニレンに代えて、電子輸送性発光層を構成する発光材料として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス(m-メトキシフェニル)トリフェニレンを用いたこと以外は、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス(ビフェニル-4-イル)トリフェニレンの場合の手順と同様にして、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0104】この有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、分光測定を行った結果、404nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。素子の駆動安定性は、25mA/cm<sup>2</sup>の電流密度のもとで測定した。電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで120cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。

【0105】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで100時間以上であった。

【0106】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス(ジフェニルアミノ)トリフェニレン(構造式[G])の合成

【化47】構造式[G]:



【0107】窒素雰囲気下にて、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ジヨードトリフェニレン(283mg, 0.571mmol)、ジフェニルアミン(289mg, 1.71mmol)、パラジウムアセテート(13mg, 0.057mmol)、

トリ-tert-ブチルホスフィン(46mg, 0.228mmol)及びナトリウム-tert-ブトキシド(263mg, 2.74mmol)を、キシレン25ml中にて2時間還流した。溶剤を濃縮し、残留物をヘキサン/クロロホルムと共にクロマトグラフィーを用いて精製し、次いで、ジオキサン/メタノールから再結晶させたところ、上記構造式[G]で表わされる淡黄色粉末として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス(ジフェニルアミノ)トリフェニレン208mg (0.306mmol、収率54%)が得られた。

【0108】<sup>1</sup>H-NMR (270MHz, d-DMSO): δ=8.63-8.59(d, 2H), 7.51-7.49(d, 2H), 7.41-7.32(m, 8H), 7.26-7.22(dd, 2H), 7.18-7.06(m, 12H), 3.63(s, 2H), 1.93-1.90(m, 2H), 1.69-1.66(m, 1H), 1.53-1.49(m, 1H), 0.98-0.94(m, 2H)。

【0109】蛍光スペクトル極大(ジオキサン): λ=419, 437nm

【0110】また、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス(ジフェニルアミノ)トリフェニレンを発光材料として用い、下記に示す組成からなるシングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0111】陽極: ITO (190nm)

正孔注入層: m-MTDATA (4, 4', 4"-トリリス(m-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(30nm))

正孔輸送性発光層: 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノー-6, 11-ビス(ジフェニルアミノ)トリフェニレン(30nm)

ホールブロッッキング層: バソクプロイン(2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)(15nm)

電子輸送層: Alq<sub>3</sub>(20nm)

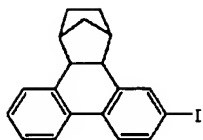
陰極: Al/Li (100:1)

【0112】この有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、分光測定を行った結果、438nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。素子の駆動安定性は、25mA/cm<sup>2</sup>の電流密度のもとで測定した。電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで100cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。

【0113】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで100時間以上であった。

【0114】cis, exo-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノー-6-ヨードトリフェニレン(構造式[d])の合成

【化48】構造式[d]:



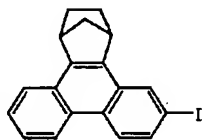
【0115】*cis, exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレン (627mg, 2.55mmol)、ヨウ素 (324mg, 1.28mmol) 及び [ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード] ベンゼン (590mg, 1.37mmol) に対し、 $\text{CHCl}_3$  20ml を加えた。窒素雰囲気下、この懸濁液を室温下にて4時間攪拌した。次いで、粗生成物をヘキサン及び  $\text{CHCl}_3$  を用いて処理したところ、上記構造式 [d] で表わされる淡黄色粉末として *cis, exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6-ヨードトリフェニレン 644mg (1.73mmol, 収率68%) が得られた。

【0116】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =7.52(s, 2H), 7.46-7.41(m, 5H), 3.12(s, 2H), 2.38(s, 2H), 1.71-1.56(m, 4H), 1.36-1.31(d, 1H), 1.09-1.05(d, 1H)。

【0117】ここで、前記ヨウ素化物に代わり、臭素化物を用いて同様の手順で合成を行ったところ、*cis, exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6-ブロモトリフェニレンが得られたが、収率は前記ヨウ素化物を用いた場合と比べ、低かった。

【0118】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6-ヨードトリフェニレン (構造式 [e]) の合成

【化49】構造式 [e] :



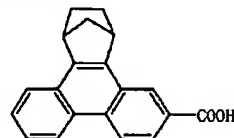
【0119】*cis, exo*-1, 2, 3, 4, 4a, 12b-ヘキサヒドロ-1, 4-メタノ-6-ヨードトリフェニレン (1.43g, 3.84mmol) 及び DDQ (958mg, 4.22mmol) のトルエン (45ml) 溶液を、窒素雰囲気下にて18時間還流した。沈殿物を取り除き、次いで、ろ液を濃縮した。残留物をメタノールを用いて処理し、得られた粗生成物をヘキサン/クロロホルムから再結晶させたところ、上記構造式 [e] で表わされる淡黄色の結晶として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6-ヨードトリフェニレン 570mg (1.54mmol, 収率40%) が得られた。

【0120】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =8.40-8.33(m, 5H), 7.85-7.82(dd, 2H), 4.01(s, 2H), 2.09-2.05(m, 2H), 1.9

0-1.87(m, 1H), 1.73-1.69(d, 1H), 1.20-1.17(m, 2H)。

【0121】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレン-6-カルボン酸 (構造式 [H]) の合成

【化50】構造式 [H] :

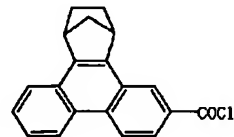


【0122】窒素雰囲気下にて、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6-ヨードトリフェニレン (1.10g, 2.96mmol) を無水テトラヒドロフラン (THF) 20ml 中に溶解させ、 $-70^\circ\text{C}$  まで冷却した。そして、*n*-ブチルリチウム (1.54M ヘキサン溶液 1.92ml, 2.96mmol) を滴下し、30分間攪拌した後、反応混合物に対して $-30^\circ\text{C}$  にて小さいかけらのドライアイスを加えた。再び約1時間攪拌し、反応混合物を室温にて温めた後、氷水に注ぎ、 $\text{HCl}$  で液性を酸性とした。水層をクロロホルムで抽出し、有機層を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥し、溶剤を濃縮し、粗生成物を THF/ヘキサンと共にクロマトグラフィーで精製したところ、上記構造式 [H] で表わされる1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレン-6-カルボン酸 281mg (0.977mmol, 収率33%) が得られた。

【0123】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =12.04(s, 1H), 8.92-8.79(m, 5H), 8.45-8.30(dd, 2H), 4.09(s, 2H), 2.09-2.05(m, 2H), 1.93-1.89(m, 1H), 1.74-1.69(d, 1H), 1.21-1.17(m, 2H)。

【0124】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレン-6-カルボン酸塩化物 (構造式 [I]) の合成

【化51】構造式 [I] :



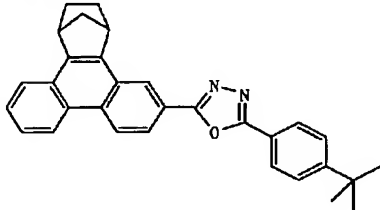
【0125】窒素雰囲気下、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレン-6-カルボン酸 (1.80g, 6.25mmol) の塩化チオニル (20ml) 溶液を4時間還流した。過剰の塩化チオニルを減圧下で留去し、残留物をヘキサンで処理したところ、上記構造式 [I] で表わされる淡黄色粉末として1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノートリフェニレン-6-カルボン酸塩化物 1.67g (5.44mmol, 収率87%) が得られた。

【0126】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =8.89-8.78(m, 5H), 8.44-8.33(dd, 2H), 4.09(s, 2H), 2.09-2.05(m, 2H), 1.9

3-1.89(m, 1H), 1.73-1.69(d, 1H), 1.20-1.17(m, 2H).

【0127】1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6-[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]トリフェニレン(構造式[J])の合成

【化52】構造式[J]:



【0128】窒素雰囲気下、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-トリフェニレン-6-カルボン酸塩化物(3.71g、12.1mmol)に対して、5-(p-tert-ブチルフェニル)テトラゾール(N. Tamoto, C. Adachi, K. Nagai, Chem. Mater. 1997, 9, 1077.; 2.20g、12.1mmol)の無水ピリジン(30ml)溶液を加えた。その混合溶液を3時間還流して、室温まで冷やした後、水中に注ぎ、数時間そのまま放置した。沈殿物をろ過し、トルエン/クロロホルム(20:1)と共にクロマトグラフィーを用いて精製し、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させたところ、上記構造式[J]で表わされる1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6-[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]トリフェニレン2.31g(5.20mmol、収率43%)が得られた。

【0129】<sup>1</sup>H-NMR(270MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=8.90-8.79(m, 5H), 8.44-8.31(dd, 2H), 7.91(s, 2H), 7.42(d, 2H), 4.08(s, 2H), 2.10-2.06(m, 2H), 1.93-1.90(m, 1H), 1.73-1.69(d, 1H), 1.30(s, 9H), 1.21-1.17(m, 2H).

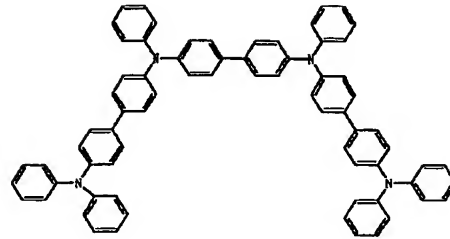
【0130】また、上記1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6-[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]トリフェニレンを発光材料として用い、下記に示す組成からなるシングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0131】陽極: ITO(190nm)

正孔注入層: m-TNATA(4, 4', 4"-トリス(2-ナフチルフェニル)トリフェニルアミン)(20nm)

正孔輸送性発光層: 下記構造式で表わされる上記と同様のトリフェニルアミン(50nm)

【化53】



電子輸送性発光層: 1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 4-メタノ-6-[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]トリフェニレン(40nm)

バッファ層: 酸化リチウム(0.5nm)

陰極: アルミニウム(200nm)

【0132】この有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、分光測定を行った結果、417nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。素子の駆動安定性は、25mA/cm<sup>2</sup>の電流密度のもとで測定した。電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで120cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。

【0133】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで100時間以上であった。

【0134】

【発明の効果】本発明のフェナントレン誘導体は、熱的安定性に優れており、良好な発光効率を与え、極めて結晶化し難く、均一性のあるアモルファス性薄膜を形成することができる。また、本発明の化合物は、本発明の合成中間体を経て一般的かつ高効率な方法で製造することができる。さらに、有機電界発光素子の構成材料として、本発明のフェナントレン誘導体を用いれば、カラーディスプレイ等のフルカラー化と共に、素子の長寿命化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図2】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図3】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図4】同、更に他の有機電界発光素子の概略断面図である。

【図5】同、有機電界発光素子を用いたフルカラーの平面ディスプレイの構成図である。

【図6】本発明に基づく実施例によるMALDI-TOFの結果を示すグラフである。

【図7】同、XPS評価の結果を示すグラフである。

【図8】同、IR評価の結果を示すグラフである。

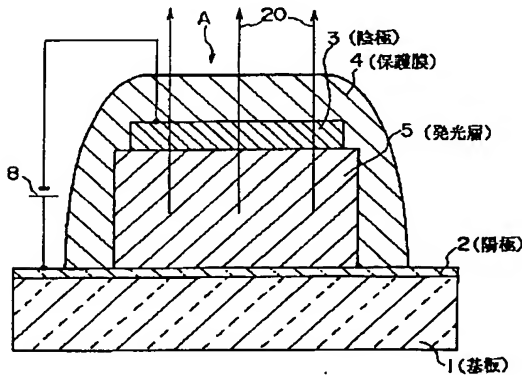
【図9】同、分光測定の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

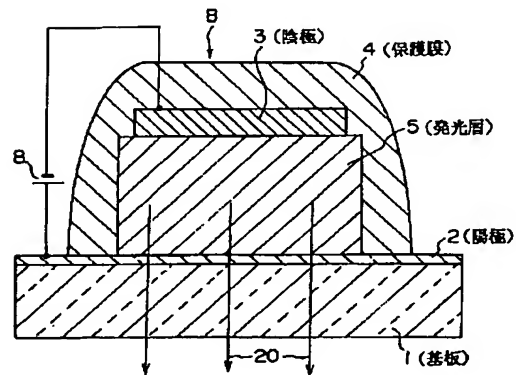
1…基板、2…透明電極（陽極）、3…陰極、4…保護膜、5、5a、5b…有機層、6…正孔輸送層、7…電

子輸送層、8…電源、10…正孔輸送層、11…発光層、12…電子輸送層、14…輝度信号回路、15…制御回路、20…発光光、A、B、C、D…有機電界発光素子

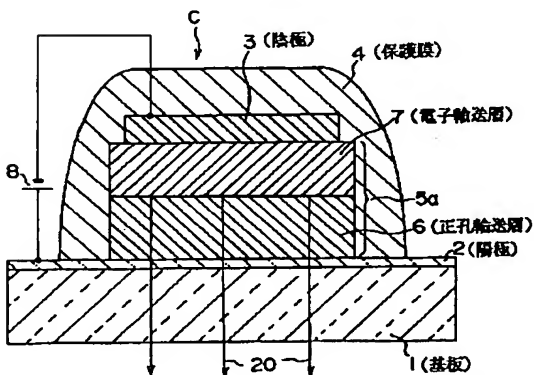
【図1】



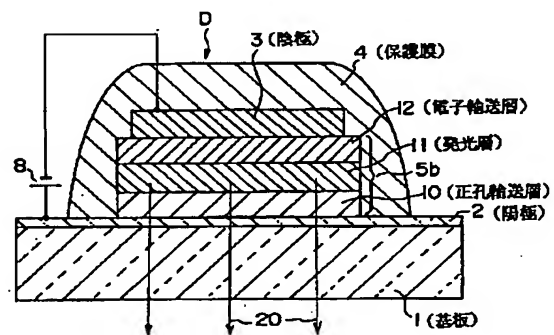
【図2】



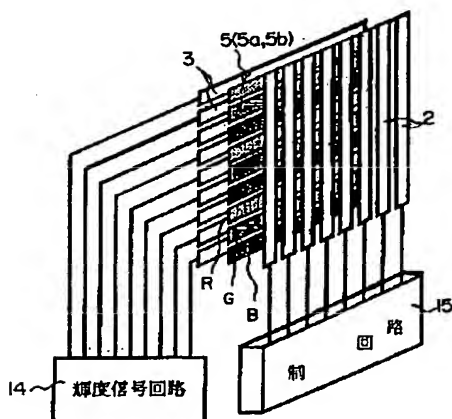
【図3】



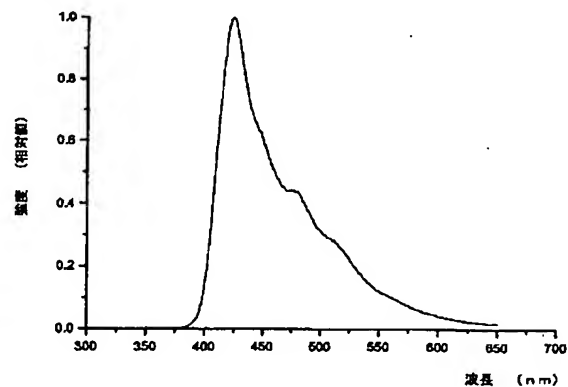
【図4】



【図5】

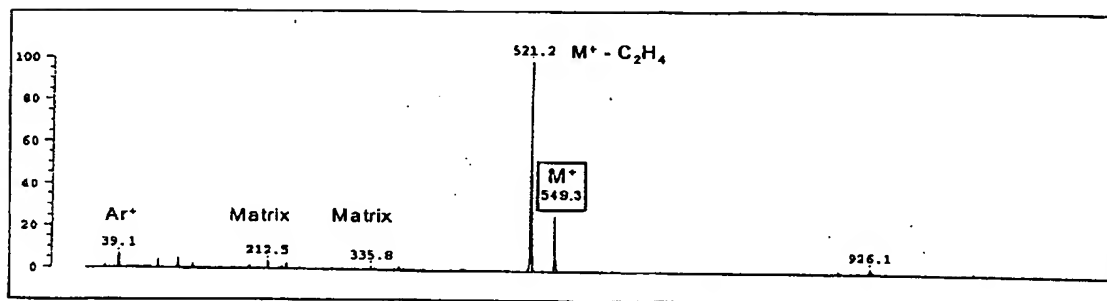


【図9】



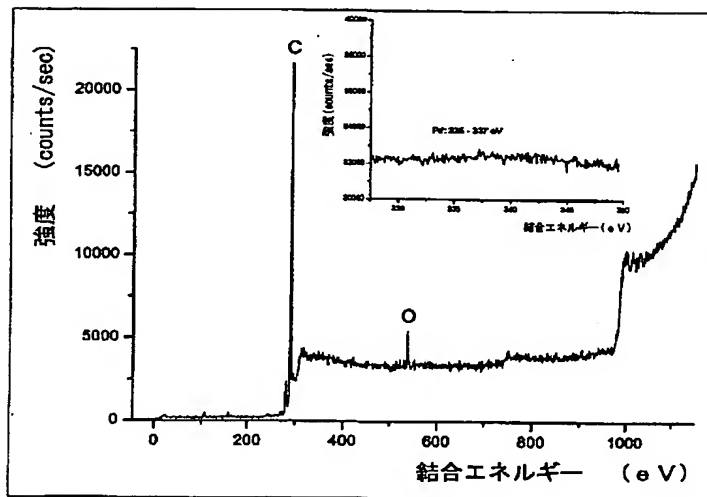
【図6】

• MALDI-TOF

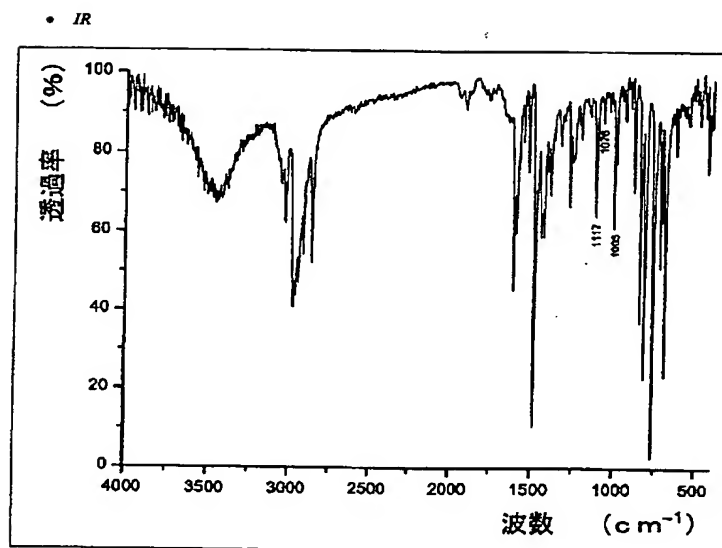


【図7】

• XPS



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト(参考)
C 0 9 K 11/06	6 1 0	C 0 9 K 11/06	6 1 0
	6 3 0		6 3 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B
			D
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB04 AB14 AB18  
 BA06 CA01 CA05 CB01 DA00  
 DB03 EB00 FA01  
 4C056 AA01 AB02 AC07 AD01 AE03  
 AF01 FA04  
 4H006 AA01 AA02 AA03 AB91 AB92  
 BJ50 BS30 EA37 EA43 GN08  
 GP03  
 4H039 CA41 CD20 CD90